

AH

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055205

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

B32B 7/02

B32B 27/30

G02B 5/30

(21)Application number : 2000-244796

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.2000

(72)Inventor : IKEYAMA AKIHIRO

## (54) ANTIREFLECTION FILM AND IMAGE DISPLAY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film having a low reflectance, superior antifouling properties and superior dust sticking preventing properties of the surface and to provide a polarizing plate using the film and an image display.

SOLUTION: The antireflection film has at least one low refractive index layer on a transparent substrate and has  $\leq 2.5\%$  average reflectance in the range of 450-650 nm. The surface layer of the antireflection film contains a fluoropolymer and has an F1s to C1s peak intensity ratio of 0.2-5.0 and an Si2p to F1s peak intensity ratio of 0.05-2.0 by X-ray photoelectron spectroscopy. The coefficient of dynamic friction of the surface of the antireflection film is  $\leq 0.25$ . A polarizing plate and an image display using this film are also presented.

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55205

(P2002-55205A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号

G 0 2 B 1/11

B 3 2 B 7/02 1 0 3

27/30

G 0 2 B 5/30

F I テーマコード\* (参考)

B 3 2 B 7/02 1 0 3 2 H 0 4 9

27/30 D 2 K 0 0 9

G 0 2 B 5/30 4 F 1 0 0

1/10 A

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-244796(P2000-244796)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 池山 昭弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよび画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 反射率が低く、防汚性、表面のゴミ付着防止性のすぐれた反射防止フィルム、およびそれを用いた偏光板、画像表示装置を提供すること。

【解決手段】 透明支持体上に、少なくとも1層の低屈折率層を有し、かつ450nmから650nmの平均反射率が2.5%以下である反射防止フィルムで、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有され、かつ該表面層のX線光電子分光法によるF1s/C1sピーク強度比が0.2~5.0、Si2p/F1sピーク強度比が0.05~2.0であり、該表面の動摩擦係数が0.25以下である反射防止フィルム、さらにはこのフィルムを用いた偏光板、画像表示装置が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に少なくとも 1 層の低屈折率層を有し、かつ 450 nm から 650 nm の平均反射率が 2.5% 以下である反射防止フィルムにおいて、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有されており、かつ該表面の X 線光電子分光法による  $F 1s / C 1s$  ピーク強度比が 0.2 ~ 5.0 であり、 $Si 2p / F 1s$  ピーク強度比が 0.05 ~ 2.0 であり、該表面の動摩擦係数が 0.25 以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】 反射防止フィルムの表面層に、含フッ素ポリマーおよびポリオルガノシロキサンが含有されていることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】 ポリオルガノシロキサンの平均分子量が 500 以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】 含フッ素ポリマーとポリオルガノシロキサンが、化学的に結合していることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】 反射防止フィルム表面のポリエチレンテレフタレートに対する垂直剝離帯電量が、 $\pm 200 pC / cm^2$  (ピコクーロン) 以内であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】 反射防止フィルム表面の表面抵抗が  $1 \times 10^{12} \Omega / sq$  以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 7】 低屈折率層と透明支持体の間に、該透明支持体の屈折率より 0.05 以上高い屈折率を有する高屈折率層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】 低屈折率層と透明支持体の間に防眩層を有し、ヘイズ値が 5 から 20% であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の反射防止フィルムを、偏光板の偏光層の 2 枚の保護フィルムのうちの少なくとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 10】 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の反射防止フィルムを有することを特徴とする画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防汚性、帯電防止性の改良された反射防止膜、及びそれを用いた画像表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置 (CRT)、プラズマディスプレイパネル (PDP) や液晶表示装置 (LCD) のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り

込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜によるものや、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層 (低屈折率層) を塗布することにより反射率を下げた低反射フィルム等が一般によく知られている。

【0003】 透明支持体上に透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層 (低屈折率層) を有する反射防止フィルムにおいて、反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化する必要が生じる。例えばトリアセチルセルロースを支持体とし、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート (U.V. 硬化被膜をハードコート層とする反射防止フィルム) で 450 nm から 650 nm における平均反射率を 2.5% 以下にするためには屈折率を 1.45 以下にしなければならない。屈折率 1.45 以下の素材として、無機物ではシリカ、フッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素有機化合物等が用いられる。このような低屈折率層は、通常、反射防止フィルムの最外層に設けられる。そのため、このような反射防止フィルムを画像表示装置の表面に設けた場合、表面での汚れ付着や、汚れの拭き取りにくさが問題となる。この時、低屈折率層が含フッ素有機化合物の場合、その表面の撥水性・撥油性により、防汚性が付与できる。また、シリカ等の無機化合物が表面に有る場合、低屈折率層上に防汚層として、含フッ素化合物が設けられる。

【0004】 低屈折率層として、含フッ素有機化合物を用いたり、防汚層として含フッ素化合物を用いたりして、最表面層に含フッ素化合物を有する場合、 $CF_x$  基が、負のはく離帯電を起こしやすいために、反射防止フィルムの取り扱い・加工時にゴミが付着しやすい、この反射防止フィルムを画像表示装置の表面に設けた場合、ほこりが着きやすいといった問題が生じる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、反射率が低く、防汚性、帯電防止性のすぐれた反射防止フィルムを提供することにある。本発明の他の目的は、上記特性に優れた反射防止フィルムを用いた偏光板、及び画像表示装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 透明支持体上に少なくとも 1 層の低屈折率層を有し、かつ 450 nm から 650 nm の平均反射率が 2.5% 以下である反射防止フィルムにおいて、該反射防止フィルムの表面層に含フッ素ポリマーが含有されており、かつ該表面の X 線光電子分光法による  $F 1s / C 1s$  ピーク強度比が 0.2 ~ 5.0 であり、 $Si 2p / F$

1 s ピーク強度比が0.05~2.0であり、該表面の動摩擦係数が0.25以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

2. 反射防止フィルムの表面層に、含フッ素ポリマーおよびポリオルガノシロキサンが含有されていることを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。

3. ポリオルガノシロキサンの平均分子量が500以上であることを特徴とする上記2記載の反射防止フィルム。

4. 含フッ素ポリマーとポリオルガノシロキサンが、化学的に結合していることを特徴とする上記2または3に記載の反射防止フィルム。

5. 反射防止フィルム表面のポリエチレンテレフタレートに対する垂直剥離帯電量が、 $\pm 200 \text{ pC}$  (ピコクーロン) /  $\text{cm}^2$  以内であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

6. 反射防止フィルム表面の表面抵抗が  $1 \times 10^{12} \Omega / \text{sq}$  以下であることを特徴とする上記1~5のいずれかに記載の反射防止フィルム。

7. 低屈折率層と透明支持体の間に、該透明支持体の屈折率より0.05以上高い屈折率を有する高屈折率層を有することを特徴とする上記1~6のいずれかに記載の反射防止フィルム。

8. 低屈折率層と透明支持体の間に防眩層を有し、ヘイズ値が5から20%であることを特徴とする上記1~7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

9. 上記1~8のいずれかに記載の反射防止フィルムを、偏光板の偏光層の2枚の保護フィルムのうちの少な

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots\dots \text{式 (I)}$$

式 (I) 中、 $m$  は正の整数 (一般に1、2または3) で

あり、 $n_1$  は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$  は

$$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots\dots \text{式 (II)}$$

式 (II) 中、 $n$  は正の奇数 (一般に1) であり、 $n_2$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$  は低屈折率層の膜厚 (nm) である。式 (I)、(II) において、 $\lambda$  は波長であり、500~550 nm の範囲の値である。

なお、上記数式 (I) を満たすとは、上記波長の範囲において数式 (I) を満たす  $m$  (正の整数) が存在することを意味している。上記数式 (II) を満たすとは、上記波長の範囲において数式 (II) を満たす  $n$  (正の奇数、一般に1) が存在することを意味している。

【0009】図1の (d) に示す態様は、防汚層を付与する場合の構成の1例を示したものである。透明支持体1、ハードコート層3、高屈折率層4、低屈折率層2、防汚層5の順序の層構成を有する。高屈折率層4および低屈折率層2は、それぞれ上記式 (I)、(II) を満たす屈折率、膜厚にすることが好ましい。また、防汚層4の膜厚は、下層の屈折率、膜厚設定による反射防止性能に影響しない膜厚に設定することが好ましく、一般的には20 nm 以下が好ましい。図1の (d) に示した構成

\*くとも一方に用いたことを特徴とする偏光板。

10. 上記1~8のいずれかに記載の反射防止フィルムを有することを特徴とする画像表示装置。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1は、反射防止膜の主な層構成を示す断面模式図である。図1の (a) に示す態様は、透明支持体1、低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1と低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率 < 透明支持体の屈折率 図1の (b) に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1と低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

低屈折率層の屈折率 < 透明支持体の屈折率

【0008】図1の (c) に示す態様は、透明支持体1、ハードコート層3、高屈折率層4、低屈折率層2の順序の層構成を有する。透明支持体1、高屈折率層4および低屈折率層2は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

低屈折率層の屈折率 < 透明支持体の屈折率 < 高屈折率層の屈折率

図1の (c) のように、高屈折率層4と低屈折率層2とを有する反射防止膜では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式 (I) を、低屈折率層が下記式 (II) をそれぞれ満足することが好ましい。

30※高屈折率層の膜厚 (nm) である。

は、1つの例であり、この例の他にも、図1の (a)、(b) の低屈折率層を、低屈折率層+防汚層に置き換える構成をとることができる。

【0010】また、本発明においてはハードコート層に凹凸を付与して防眩性反射防止フィルムとすることも好ましい。この場合、このハードコート層を高屈折率化することが特に好ましい。この基本的な構成を図面を引用しながら説明する。図1 (e) に示す態様は本発明の防眩性反射防止フィルムの一例であり、透明支持体1、ハードコート層3、そして低屈折率層2の順序の層構成を有する。6は粒子である。ハードコート層の粒子以外の部分の素材の屈折率は、1.45~2.30であることが好ましく、1.57~2.10であることがより好ましく、低屈折率層の屈折率は1.38~1.49であることが好ましい。ハードコート層3は複数の層から成ってもよい

図1 (e) に示されるような反射防止膜では、低屈折率層が下記式 (III) を満足することが好ましい。

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots\dots (III)$$

式中、 $m$ は正の奇数（一般に1）であり、 $n_1$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は低屈折率層の膜厚（nm）である。 $\lambda$ は波長であり、500～550nmの範囲の値である。

【0011】本発明のハードコート層の屈折率は1つの値で記述されず、ハードコート層を形成する素材中に粒子が分散している屈折率不均一層であることも好ましい。ハードコート層を形成する素材の屈折率は1.57～2.00であることが好ましい。高屈折率素材が二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとチタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、及びアンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなる粒径100nm以下の微粒子とからなる場合、微粒子の粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、光学的には均一な物質として振舞うことが、特開平8-110401等に記載されている。

【0012】以下、各層について説明する。

〔透明支持体〕透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、アートン、ゼオネックスなどが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、アートン、ゼオネックスが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の防眩性反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。透明支持体の光透過率は80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。透明支持体には、機能性付与のため、下塗り層、帯電防止層、マット層、滑り層等を設けることも好ましい。

【0013】〔ハードコート層・防眩性付与層〕本発明の反射防止フィルムでは、ハードコート層を、必要に応じて、フィルム強度向上の目的で透明支持体と低屈折率層の間に塗設してもよい。また、本発明のハードコート層の屈折率は、上層もしくは支持体の屈折率に応じて、調整することができる。この屈折率は、1.45～1.90の範囲が好ましい。ハードコート層に用いる化合物

は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。また、ハードコート層を高屈折率にする場合には、このモノマーの構造中に芳香族環、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄、リン、窒素の原子から選ばれた少なくとも1つを含むことも好ましい。

【0014】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリ（メタ）アクリレート、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。高屈折率モノマーの例には、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化させる必要がある。

【0015】上記の多官能モノマーの重合反応の内、光重合開始剤を用いることは特に好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、 $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部に対

して、0.1～15重量部の範囲で使用する事が好ましく、1～10重量部の範囲で使用する事がさらに好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

【0016】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる必要がある。

【0017】更にハードコート層には、屈折率の調節や膜の硬化強度を高めるための無機の微粒子を添加しても良い。無機の微粒子としては平均粒子サイズが0.5μm以下のものが好ましく、0.2μm以下のものが特に好ましい。無機微粒子としては二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、二酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子があげられ、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子が特に好ましい。これらの微粒子は、塗布液中での安定性、膜強度の強化のために、表面処理されていることも好ましい。また、ハードコート層の屈折率を高めることも好ましい。このためには、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、及びアンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。微粒子の例としては、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO等が挙げられる。また、ハードコート層に導電性を持たせることも好ましい。このためには、導電性無機微粒子を添加することが好ましい。導電性無機微粒子は、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが含まれる。酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量(重量%)が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、H

g、Zn、Al、Mg、Si、P、S、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子が含まれる。酸化錫および酸化インジウムの導電性を高めるために、Sb、P、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子を添加することが好ましい。Sbを含有する酸化錫(ATO)およびSnを含有する酸化インジウム(ITO)が特に好ましい。ATO中のSbの割合は、3～20重量%であることが好ましい。ITO中のSnの割合は、5～20重量%であることが好ましい。無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全重量の10～90重量%であることが好ましく、20～80重量%であると更に好ましく、30～60重量%が特に好ましい。また、ハードコート層の厚さは1～15μmあることが好ましい。

【0018】また、本発明においては、防眩性の付与のために、上記のハードコート層にマット粒子を分散させることもできる。また、ハードコート層を高屈折率にし、マット剤を分散させ、ハードコート層と高屈折率層を兼ねた防眩層とすることもできる。また、このマット剤添加によりハードコート層の干渉による反射率悪化、色むら防止も可能となる。このようなマット剤としては、樹脂または無機化合物の粒子が用いられ、例えば、シリカ粒子やTiO<sub>2</sub>粒子、架橋アクリル粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子などが好ましく用いられる。平均粒径は1.0～10.0μmが好ましく、1.5～7.0μmがより好ましい。また、粒子の形状としては、真球、不定形のいずれも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用して用いてもよい。また、ハードコート層の膜厚の2分の1よりも大きい粒径の粒子が、該粒子全体の40～100%を占めることが好ましい。粒度分布はコールターカウンタ法や遠心沈降法等により測定できるが、分布は粒子数分布に換算して考える。この場合ハードコート層膜厚は2～10μmが好ましく、3～6μmがより好ましい。また、本発明のマット剤粒子中から、平均粒径から大きく外れる粗大粒子を除くことが好ましい。この粗大粒子の存在が、輝点欠陥の原因となる場合もある。粗大粒子の除去方法としては、マット剤の風力分級、もしくはマット剤分散液、塗布液のろ過等の手段がある。

【0019】[低屈折率層、防汚層]本発明において、該反射防止フィルムの表面層には、含フッ素ポリマーが含まれる。そのためには、低屈折率層に含フッ素ポリマーを含むか、もしくは、低屈折率層上に、含フッ素ポリマーを含むオーバーコート層を付与することが好ましい。このうち、低屈折率層に含フッ素ポリマーを含むことが、塗工する層数が減少するため、特に好ましい。表面層に含フッ素ポリマーを含むことは、低屈折率層の低屈折率化、防汚性付与のために必要であるが、表面層のフッ素含率が上がることにより、剥離帯電により、表面が負に帯電しやすく、反射防止フィルム表面にほこりがつき易くなる。この表面の帯電性を抑える方法を検討し

た結果、剥離帯電により表面が正に帯電し易いポリオルガノシロキサン化合物を添加し、特定の表面組成、表面滑り性にすることで帯電性、ほこりの付着性を抑えられた。

【0020】本発明の反射防止フィルムの最表面層（低屈折率層あるいは防汚層）の表面組成は、特定のフッ素含率（F含率）及びケイ素含率（Si含率）である。この表面のF含率及びSi含率は、X線光電子分光法（XPS）により測定できる。本発明における、XPSのF、Si、Cの値は測定時のおおののピークの面積を、各元素の表面の存在量に換算した値である。X線光電子分光法による表面の元素組成の測定には、励起用X線源としてMg-K $\alpha$ 線を用い、真空度は $5 \times 10^{-3}$  Pa以下で光電子の検出は試料面に対して垂直の方向で行なう。C1s電子の検出には結合エネルギーが300 eVから270 eVの範囲をスキャンスピード0.2 eV/秒以下で測定し、F1s電子の検出には結合エネルギーが700 eVから680 eVの範囲をスキャンスピード0.2 eV/秒以下で測定する。Si2p電子の検出には、結合エネルギーが110 eVから、94 eVの範囲をスキャンスピード0.2 eV/秒以下で測定する。この際に、励起用X線の照射でF1s電子の信号は急激に減衰するため、X線の照射からF1sピークの測定終了までの所要時間が50秒を越えないようにする必要がある。ピーク強度は、ベースラインからピークの最大値までの面積を測定することにより求められる。この方法で求めたF1s/C1sのピーク強度比は、試料表面近傍のフッ素と炭素の組成比、Si2p/F1sのピーク強度比は、試料表面近傍のフッ素とケイ素の組成比を表すものである。

【0021】本発明の反射防止フィルムは、表面のF1s/C1sピーク強度比が0.2~5.0である。F1s/C1sピーク強度比が大きすぎると、表面が負に帯電しやすく、反射防止フィルム表面にほこりがつき易い。F1s/C1sピーク強度比が低すぎると、表面についた汚れの拭き取り性が悪化する、低屈折率層の屈折率が上昇する等の問題が生じる。F1s/C1sピーク強度比は、より好ましくは0.2~2.0、さらに好ましくは0.3~1.5の範囲である。また、Si2p/F1sピーク強度比は、0.05~2.0である。ここで示されるケイ素は、後述する動摩擦係数とあわせて、表面にポリオルガノシロキサンが存在することを示す指標となる。Si2p/F1sが0.05未満となると表面が負に帯電しやすくなる。また、Si2p/F1sが2.0を越えると、低屈折率層の屈折率増加、表面の防汚性が悪化する。Si2p/F1s値は、0.08~1.5がより好ましく、0.1~1.0の範囲が特に好ましい。また、本発明の反射防止フィルムの表面の動摩擦係数は、0.25以下である。この動摩擦係数は、表面にポリオルガノシロキサンが存在することを示す指標

となる。動摩擦係数が0.25以下であることにより、表面の帯電性、ほこり非付着性が良好となる。また、指紋付着汚れのふきとり性も、滑り易い方が良好である。より好ましい動摩擦係数は0.20以下であり、特に好ましくは0.18以下である。

【0022】本発明の反射防止膜表面の帯電しやすさは、垂直剥離帯電試験により、測定できる。測定サンプルはあらかじめ測定温度湿度の環境下で2時間以上放置しておく。測定装置は、測定サンプルを置く台と相手のフィルムを保持して、測定サンプルに上から圧着と剥離を繰り返すヘッドからなり、このヘッドに帯電量を測定するエレクトロメーターがつながっている。測定する反射防止フィルムを台に乗せ、ヘッドにポリエチレンテフタレートを着着する。測定部分を除電したのち、ヘッドを測定サンプルに圧着させ剥離させることを繰り返し、1回目の剥離時と5回目の剥離時の帯電の値を読み、1回目と5回目の剥離帯電値が $\pm 100$  pC/cm<sup>2</sup>である場合に、5回目の帯電の値を垂直剥離帯電とする。

【0023】本発明の反射防止フィルムは、ポリエチレンテフタレートに対して常温常湿（23~26℃、50~70%RH）で測定した垂直剥離帯電が $\pm 200$  pC（ピコクーロン）/cm<sup>2</sup>以内であることが好ましい。より好ましくは $\pm 150$  pC/cm<sup>2</sup>以内であり、さらに好ましくは $\pm 100$  pC/cm<sup>2</sup>以内である。垂直剥離帯電値は、相手フィルムや測定サンプルの種類によってプラスに帯電する場合と、マイナスに帯電する場合があるが、問題となるのは絶対値の大きさである。また、一般的に低湿下の方が帯電の絶対値は大きくなる。本発明では、この値が小さいことが望ましい。また、本発明において、発生した電荷の除去のために、反射防止層を付与したフィルムの表面抵抗値を下げることも好ましい。好ましい表面抵抗値は、 $10^{12}$   $\Omega$ /sq以下であり、より好ましくは $10^{10}$   $\Omega$ /sq以下であり、さらに好ましくは、 $10^8$   $\Omega$ /sqである。表面抵抗は、四探針法により測定することができる。表面抵抗値を下げるためには、本発明のハードコート層、高屈折率層等に導電性を持たせる方法や、低屈折率層に帯電防止剤を添加する方法、あるいはこれらの層以外に帯電防止層を設ける方法が挙げられる。

【0024】本発明において、低屈折率層の形成方法としては、SiO<sub>2</sub>等の無機の高屈折率化合物を蒸着、スパッタリング等により付与する方法、あるいは熱または電離放射線により架橋する含フッ素化合物、粒子とバインダーを用い、粒子間あるいは粒子内部に空隙を有する層、ゾルゲル法による低屈折率層等を塗工により付与する方法が挙げられる。このうち、塗工による形成法が、連続、大量生産性がよく、好ましい。また、低屈折率層に含フッ素ポリマーが含まれない場合は、オーバーコート層として含フッ素化合物重合体を含む層を付与するこ

とで対応することができる。低屈折率層の屈折率は、低ければ反射防止性能が良化するため好ましいが、低屈折率層の強度付与の観点では困難となる。このバランスを考えると、低屈折率層の屈折率は1.30~1.50であることが好ましく、1.35~1.49であることがさらに好ましい。

【0025】低屈折率層、もしくはオーバーコート層に用いられる含フッ素ポリマーとしては、含フッ素ビニルポリマー、含フッ素ポリエーテル、含フッ素ポリシロキサン等、含フッ素モノマーを構成単位とした重合体/共重合体の他、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば〈ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル〉トリエトキシシラン）等の重合体等が挙げられる。これらの重合体は、塗布以前に重合したものでも良いし、塗布後塗膜中で重合したものでも良い。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6 FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、パーフルオロポリエーテルおよびその誘導体等である。これらの中から1種を重合して、あるいは複数のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。

【0026】また、上記含フッ素モノマーと、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を含フッ素ポリマーとして用いてもよい。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0027】含フッ素ポリマー中に、熱または放射線架橋性構造を導入することは、特に好ましい。架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートや、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオ

キシプロビルトリメトキシシラン、ビニルグリシジルエーテル等のように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有するビニルモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有するビニルモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル等）が挙げられる。後者は共重合の後、ポリマー中の官能基と反応する基ともう1つ以上の反応性基をもつ化合物を加えることにより、架橋構造を導入できることが特開平10-25388公報および特開平10-147739公報に記載されている。架橋性基の例には、アクリロイル、メタクリロイル、イソシアナート、エポキシ、アジリジン、オキサゾリン、アルデヒド、カルボニル、ヒドラジン、カルボキシル、メチロールおよび活性メチレン基等が上げられる。含フッ素共重合体が、加熱により反応する架橋基、もしくはエチレン性不飽和基と熱ラジカル発生剤、もしくはエポキシ基と熱酸発生剤等の組み合わせにより、加熱により架橋する場合、熱硬化型であり、エチレン性不飽和基と光ラジカル発生剤もしくは、エポキシ基と光酸発生剤等の組み合わせにより、光（好ましくは紫外線、電子ビーム等）の照射により架橋する場合、電離放射線硬化型である。フッ素ポリマーとしては、市販されている素材を使用することもできる。市販されているフッ素ポリマーの例としては、サイトップ（旭硝子）、テフロンAF（デュポン）、ポリフッ化ビニリデン、ルミフロン（旭硝子）、オプスター（JSR）、等があげられる。

【0028】本発明においては、上記の含フッ素ポリマーの他に、ポリオルガノシロキサン化合物が含まれることが好ましい。本発明のポリオルガノシロキサン化合物は、滑り性、表面濃縮性が必要なため、重合体として添加することが好ましい。このポリオルガノシロキサン化合物は、表面濃縮性、正の表面帯電性、滑り性、撥水性等をもつ。このため、フッ素ポリマーと共存させると、一緒に表面に濃縮し、フッ素による表面の負の帯電性を相殺し、帯電性を改良する、滑り性改良により、表面強度を向上させる、汚れを拭き取りやすくする等の効果がある。このようなポリオルガノシロキサンとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリアルキルシロキサン、ポリフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリアリールシロキサンのほかに、特公昭53-292号、特公昭55-49294号、特開昭60-140341号等の各公報に記載されているような、炭素数5以上のアルキル基を持つオルガノポリシロキサン、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するアルキルポリシロキサン、側鎖にアルコキシ、ヒドロキシ、水素、カルボキシル、アミノ、メルカプト基を有するようなオルガノポリシロキサン等



の変性ポリシロキサンを用いることもできるし、シロキサンユニットを有するブロックコポリマーや、特開昭60-191240号に記載されているようなシロキサンユニットを側鎖に持つグラフトコポリマーを用いることもできる。これらの化合物の合成法及び化合物については、独国特許第1,938,959号、米国特許第2,694,637号、米国特許第3,042,522号、特公昭51-33600号、特公昭52-22040号、特開昭59-31543号、特開昭60-54015号、特開昭62-203152号、特開昭62-269139号、特開昭62-269139号、特開平2-301750号、特開平2-115836号、特公平3-2285号、特開平6-102615号等に詳しい記載がある。好ましい具体例としては、KF-96（信越化学社製）、SF1023、SF1054、SF1079（General Electric社製）、DC190、DC200、DC510、DC1248（Dow Corning社製）、BYK300、BYK310、BYK320、BYK322、BYK330、BYK370（BYK Chemie社製）、L-45、FZ-3704、FZ-3711、FZ-3722、FZ-3720、L-9000（日本ユニカー）などが挙げられる。このようなポリオルガノシロキサン化合物のうち、ポリアルキルシロキサン構造を含有するものが特に好ましく、ポリジメチルシロキサン構造を有するものが、もっとも好ましい。

【0029】上記のポリオルガノシロキサンが、十分な滑り性、帯電防止性を有し、フッ素化合物による撥油性、低屈折率性を悪化させないためには、数平均分子量（GPC法によるポリスチレン換算値）が500~10万の範囲にあることが好ましい。より好ましくは数平均分子量800~5万、特に好ましくは1000~3万である。上記のポリオルガノシロキサン化合物が、含フッ素ポリマーと化学的に結合していることは、ポリオルガノシロキサンの転写による、経時での性能の悪化、転写面の性能への悪影響を抑えるために、特に好ましい。これは、例えば末端にアクリル基、メタクリル基、ビニルエーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサンと前述したフッ素ポリマーを構成するモノマー/共重合モノマーとの共重合、末端にラジカル発生基を持つポリオルガノシロキサンによる前記モノマーの重合、官能基を持つポリオルガノシロキサンと、含フッ素共重合体との反応等によって得られる。フッ素素材による低屈折率層あるいはオーバーコート層は、水に対する接触角が90~120度であることが好ましい。

【0030】上記のフッ素素材による低屈折率層中に無機微粒子を用いることは、強度改良の点で好ましい。無機微粒子としては非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Z

n、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いても良い。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。無機微粒子の平均粒径は0.001~0.2 $\mu$ mであることが好ましく、0.005~0.05 $\mu$ mであることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一（単分散）であることが好ましい。無機微粒子の添加量は、低屈折率層の全重量の5~90重量%であることが好ましく、10~70重量%であると更に好ましく、10~50重量%が特に好ましい。無機微粒子は表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤の使用が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。該無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効である。

【0031】低屈折率層として、無機もしくは有機の微粒子を用い、微粒子間または微粒子内のマイクロボイドとして形成した層を用いることも好ましい。粒子間のマイクロボイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより形成することができる。なお、粒径が等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填すると、26体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、48体積%の空隙率の微粒子間マイクロボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内マイクロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。微粒子を積み重ねてマイクロボイドを形成と、微粒子の粒径を調整することで、粒子間マイクロボイドの大きさも適度の（光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じない）値に容易に調節できる。さらに、微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間マイクロボイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることができる。これにより、低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。粒子間マイクロボイドは、微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙には、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点もある。

【0032】マイクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する成分の屈折率の和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子やポリマ

一のような低屈折率層の構成成分の屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00である。そのため、マイクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。微粒子の平均粒径は、0.5~200nmであることが好ましく、1~100nmであることがより好ましく、3~70nmであることがさらに好ましく、5~40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一（単分散）であることが好ましい。

【0033】無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。また、無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

【0034】無機微粒子内マイクロボイドは、例えば、粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することができる。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。マイクロボイドを有する（多孔質）無機微粒子は、ゾルーゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉砕して分散物を得ることもできる。市販の多孔質無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。マイクロボイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

【0035】有機微粒子は、モノマーの重合反応（例えば乳化重合法）により合成されるポリマー微粒子であることが好ましい。この有機微粒子も非晶質であることが好ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35~80重量%であることが好ましく、45~75重量%であることがさらに好ましい。また、有機微粒子内に、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させ、体積を縮小させることによりマイクロボイドを形成させることも好ましい。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを合成するためのモノマーの20モル%以

上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノマーの割合は、30~80モル%であることがさらに好ましく、35~50モル%であることが最も好ましい。上記有機微粒子の合成に用いられるモノマーとしては、含フッ素ポリマーを合成するために用いるフッ素原子を含むモノマーの例として、フルオロオレフィン類（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、アクリル酸またはメタクリル酸のフッ素化アルキルエステル類およびフッ素化ビニルエーテル類が含まれる。フッ素原子を含むモノマーとフッ素原子を含まないモノマーとのコポリマーを用いてもよい。フッ素原子を含まないモノマーの例には、オレフィン類（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル類（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル）、スチレン類（例、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン）、ビニルエーテル類（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル類（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル）、アクリルアミド類（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド類およびアクリルニトリル類が含まれる。多官能モノマーの例には、ジエン類（例、ブタジエン、ペンタジエン）、多価アルコールとアクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）、多価アルコールとメタクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジメタクリレート、1,2,4-シクロヘキサントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート）、ジビニル化合物（例、ジビニルシクロヘキサン、1,4-ジビニルベンゼン）、ジビニルスルホン、ビスアクリルアミド類（例、メチレンビスアクリルアミド）およびビスメタクリルアミド類が含まれる。

【0036】ボイドを含有する低屈折率層に対しては、5~50重量%の量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10~30重量%であることがより好ましい。ポリマーと微粒子とを接着させることは、低屈折率層の強度付与のために好ましい。その方法としては、（1）微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させる方法、（2）微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成する方法、（3）微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用する方法、等が好ましく挙げられる。（1）の表面処

理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマーまたは(3)のバインダーポリマーであることが好ましい。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前に、微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ましい。(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。(1)～(3)を二種類または三種類組み合わせ、実施することが好ましく、(1)と(3)の二種類の組み合わせ、または(1)～(3)の三種類の組み合わせで実施することが特に好ましい。上記の方法については、特開平10-110173等に詳しく記載されている。

【0037】また、低屈折率層の素材として、オルガノシラン等有機金属化合物の加水分解部分縮合物(いわゆるゾルゲル膜)も好ましい。このうちオルガノシランの加水分解部分縮合物が屈折率が低くかつ膜強度も強く好ましく、より好ましくは光硬化性のオルガノシランの加水分解部分縮合物である。オルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ $n$ -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また異なる2種以上のオルガノシランを混合して用いることも普通に行われ、硬さ、脆性、の調節、および官能基導入の目的で適宜調節されることが好ましい。

【0038】オルガノシランの加水分解縮合反応は無溶媒でも、溶媒中에서도行うことができる。溶媒としては有機溶媒が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどを挙げることができる。加水分解縮合反応は触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、

酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基類、トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、などの金属アルコキシド類、前記金属アルコキシド類と、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどのとの金属キレート化合物類、などが挙げられる。加水分解縮合反応はアルコキシ基1モルに対して0.3～2.0モル、好ましくは0.5～1.0モルの水を添加し、上記溶媒および触媒の存在下、25～100℃で、攪拌することにより行われる。触媒の添加量はアルコキシ基に対して0.01～1.0モル%、好ましくは0.1～5モル%である。反応条件はオルガノシランの反応性により適宜調節されることが好ましい。

【0039】オルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、いわゆるゾルゲル成分(以後このように称する)を光硬化性とする場合は、ゾルゲル成分中に光によって反応促進剤を発生する化合物を含有していることが好ましく、具体的には光酸発生剤あるいは光塩基発生剤が好ましく、いずれもゾルゲル成分の縮合反応を促進することができる。具体的には、光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、トリ(ニトロベンジル)ホスフェート、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、光塩基発生剤としては、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメートなどを挙げることができる。このうち光酸発生剤がより好ましく、具体的にはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、が好ましい。これらの化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。本発明の光によって反応促進剤を発生する化合物の添加量としては、低屈折率層塗布液全固形分に対して0.1～1.5%が好ましく、より好ましくは0.5～5%である。本発明のゾルゲル成分による低屈折率層には、防汚性および滑り性付与の目的で、前述の含フッ素ポリマーも好ましく併用される。含フッ素ポリマーのうち含フッ素ビニルモノマーを重合して得られるポリマーが好ましく、さらにゾルゲル成分と共有結合可能な官能基を有することが、ゾルゲル成分との相溶性および膜強度の観点で好ましい。

【0040】[高屈折率層および中屈折率層]本発明においては、反射率の低減のために、透明支持体若しくはハードコート層を付与した透明支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設けることも好ましい。また、透明支持体と高屈折率層との間に、2つの屈折率の中間の屈折率の中屈折率層を設けることは、反射率の低減のために、より好ましい。高屈折率層の屈折率は透明支持体よりも0.05以上高いことが好ましい。具体的には1.55～2.30であることが好ましく、1.57～2.30

20であることがさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、透明支持体の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、 $1.55 \sim 1.80$ であることが好ましい。高屈折率層および中屈折率層の厚さは、 $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $10 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $30 \text{ nm} \sim 1 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層のヘイズは、 $5\%$ 以下であることが好ましく、 $3\%$ 以下であることがさらに好ましく、 $1\%$ 以下であることが最も好ましい。高屈折率層および中屈折率層の強度は、 $1 \text{ kg}$  荷重の鉛筆硬度で  $H$  以上であることが好ましく、 $2H$  以上であることがさらに好ましく、 $3H$  以上であることが最も好ましい。

【0041】中屈折率層および高屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

【0042】被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層または中屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- $i$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -プロポキシド、チタンテトラ- $n$ -ブトキシド、チタンテトラ- $sec$ -ブトキシド、チタンテトラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- $i$ -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- $i$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- $n$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $sec$ -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ- $i$ -ソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ- $i$ -ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ- $i$ -エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトニルジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- $n$ -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- $i$ -プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ- $n$ -ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニルアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

【0043】屈折率の高い無機微粒子をモノマーと開始剤、被膜形成能のある有機金属化合物、または高屈折率モノマーを用いたポリマー中に分散してもよい。以上の高屈折率層および中屈折率層の形成法中で、無機微粒子とポリマーとを含むことが特に好ましい。

【0044】高屈折率層および中屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が $1.80 \sim 2.80$ であることが好ましく、 $1.90 \sim 2.80$ であることがさらに好ましい。無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、 $1 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 80 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。塗布層中の無機微粒子の重量平均径は、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 150 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることがさらに好ましく、 $10 \sim 80 \text{ nm}$ であることが最も好ましい。無機微粒子の平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、 $10 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $30 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが最も好ましい。

【0045】無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ および $\text{S}$ が含まれる。また、高屈折率層の無機微粒子として導電性の微粒子を用い、帯電防止層とすることも好ましい。導電性無機微粒子は、金属の酸化物または窒化物から形成することが好ましい。

【0046】金属の酸化物または窒化物の例には、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが含まれる。酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（重量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{V}$ およびハロゲン原子が含まれる。酸化錫および酸化インジウムの導電性を高めるために、 $\text{Sb}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{V}$ およびハロゲン原子を添加することが好ましい。 $\text{Sb}$ を含有する酸化錫（ATO）および $\text{Sn}$ を含有する酸化インジウム（ITO）が特に好ま

しい。ATO中のSbの割合は、3~20重量%であることが好ましい。ITO中のSnの割合は、5~20重量%であることが好ましい。無機微粒子を表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせてもよい。以上を組み合わせることで処理されていても構わない。無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。二種類以上の無機微粒子を高屈折率層および中屈折率層内で併用してもよい。

【0047】高屈折率層および中屈折率層中の無機微粒子の割合は、5~65体積%である。無機微粒子の割合は、10~60体積%であることが好ましく、20~55体積%であることがさらに好ましい。上記の無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層および中屈折率層の形成に使用する。高屈折率層および中屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60~170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが特に好ましい。無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグライNDERミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベッブルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグライNDERミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散基の例には、ボールミル、三本ローラーミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

【0048】高屈折率層、及び中屈折率層は架橋しているポリマーをバインダーとして用いることも好ましい。

架橋しているポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。また、架橋しているポリマーに、アニオン性基を有することは、更に好ましい。アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋している構造を有する。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して皮膜を強化する機能を有する。

【0049】アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アニオン性基の例には、カルボン酸基（カルボキシル）、スルホン酸基（スルホ）およびリン酸基（ホスホノ）が含まれる。スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、-COO-、-O-、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2~96重量%であることが好ましく、4~94重量%であることがさらに好ましく、6~92重量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。

【0050】ポリマーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位およびベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。ベンゼン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニ

ウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1~6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。ポリマーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.06~32重量%であることが好ましく、0.08~30重量%であることがさらに好ましく、0.1~28重量%であることが最も好ましい。

【0051】架橋しているポリマーは、高屈折率層、及び中屈折率層の塗布液（前述した無機微粒子の分散液）にモノマーとして添加し、層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって形成することが好ましい。アニオン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーの無機微粒子に対する使用量は、1~50重量%の範囲であることが好ましく、5~40重量%の範囲であることが好ましく、10~30重量%であることが最も好ましい。また、アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布液中で分散助剤として機能する。アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーのアニオン性基を有するモノマーに対する使用量は、3~33重量%であることが好ましい。層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によってポリマーを形成すれば、層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ジクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド

（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミド等が上げられる。アニオン性基を有するモノマー、およびアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは市販のモノマーを用いてもよい。好ましく用いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとしては、KAYAMARPM-21、PM-2（日本化薬（株）製）、Antox MS-60、MS-2N、MS-NH4（日本乳化剤（株）製）、アロニックス M-5000、M-6000、M-8000シリーズ（東亜合成化学工業（株）製）、ビスコート #2000シリーズ（大阪有機化学工業（株）製）、ニューフロンティアGX-8289（第一工業製薬（株）製）、NKエステル CB-1、A-SA（新中村化学工業（株）製）、AR-100、MR-100、MR-200（第八化学工業（株）製）などがあげられる。また、好ましく用いられる市販のアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーとしてはDMAA（大阪有機化学工業（株）製）、DMAEA、DMAPAA（興人（株）製）、ブレンマーQA（日本油脂（株）製）、ニューフロンティアC-1615（第一工業製薬（株）製）などがあげられる。

【0052】ポリマーの重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることができる。特に光重合反応が好ましい。重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。例えば、前述した熱重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。

【0053】市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2~10重量%の範囲であることが好ましい。塗布液（モノマーを含む無機微粒子の分散液）を加熱して、モノマー（またはオリゴマー）の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

【0054】〔反射防止膜〕反射防止膜の各層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤）以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許2681294号明細書）により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店（1973）に記載がある。

【0055】本発明における反射防止フィルムの反射率は、2.5%以下であることが好ましい。ここで、反射率としては、波長450nmから650nmにおける鏡

面での平均反射率で定義している。反射率としては、平均反射率で1.8%以下がより好ましく、1.5%以下がさらに好ましく、1.0%以下が特に好ましく、平均反射率0.8%以下の無反射(AR)と呼ばれるフィルムが最も好ましい。また、本発明において、反射防止膜が防眩性を有することも好ましい。本発明のように、低屈折率層の付与により、反射防止性を付与する場合には、ヘイズ値を比較的低く保ち、フィルムを透過する画像の鮮明性を悪化させないようにすることが好ましい。ヘイズ値としては5.0~20.0%が好ましく、より好ましくは5.0~15.0%である。本発明の、反射防止フィルムに、表面処理をすることもできる。このような表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理などが用いられる。表面処理は支持体のみの時に実施しても良いし、反射防止層の各層の塗工後に実施しても良い。特に、本発明の反射防止フィルムを偏光板に貼り付けるためには、反射防止フィルムを親水化処理することが好ましい。そのために特に好ましいのはアルカリ処理である。ここで行われる「アルカリ処理」は、本発明の防眩性反射防止フィルムが支持体としてトリアセチルセルロース(TAC)を用い、かつLCD用途で用いられる場合、通常「けん化処理」として知られており、TACと偏光基体との接着性を持たせることができる。

【0056】アルカリ処理の方法としては、アルカリ水溶液に浸す方法であれば特に限定されない。アルカリ処理条件は反射防止層の表面形状が大きく変化しない範囲で適宜調整される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液などが使用可能であり、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.1~25%が好ましく、0.5~15%がより好ましい。アルカリ処理温度は10~80℃、好ましくは20~60℃である。アルカリ処理時間は5秒~5分、好ましくは30秒~3分である。アルカリ処理後のフィルムは酸性水で中和した後、十分に水洗いを行うことが好ましい。水洗処理後のフィルムは十分に乾燥したあとに次の工程に用いられる。

【0057】反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表

示装置(CRT)のような画像表示装置に適用する。CRT、PDP、ELD等では透明支持体を有する反射防止フィルムは、粘着剤を介して透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に直接、もしくは他の機能性フィルム等を介して接着することが好ましい。また、LCDの場合は反射防止フィルムの透明支持体側を粘着剤層を介して、偏光板の保護膜、もしくは偏光板に直接接着するか、反射防止膜の透明支持体側を直接偏光板に接着し、反射防止面を画像表示面の最外層に設ける様に配置することが好ましい。これらの内、偏光層の2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚を本発明の反射防止フィルムを用いることが最も好ましい。本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。また、本発明の偏光板において反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減できる。

【0058】

【実施例】本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない

【0059】<反射防止フィルムサンプル1~4-C>(ハードコート層用塗布液Aの調製)JSR社製ハードコート素材デソライトZ7503のMEK溶液(固形分濃度72%、シリカ含量38%)625gを、375gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50重量%の混合溶媒に溶解した。混合物を攪拌した後、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0060】(低屈折率層用塗布液Aの調製)屈折率1.42で、ポリジメチルシロキサン成分を共重合成分として含む熱架橋性含フッ素ポリマー(オプスターJN-7228、固形分濃度6重量%、JSR(株)製)210gにシリカゾル(MEK-ST、平均粒径10~20nm、固形分濃度30重量%、日産化学製)15.2gおよびメチルエチルケトン174gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0061】(低屈折率層用塗布液Bの調製)下記(化1-Aから1-E)に示した構造を持つフッ素含有ポリマーを合成した。

【0062】

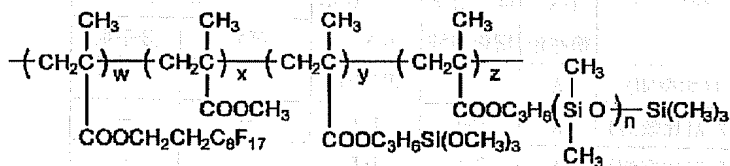
【化1】



27

28

一般式 (I)

(1-A)  $w:x:y:z \approx 50:30:20:0$  (モル比)(1-B)  $w:x:y:z \approx 50:25:20:5$  (モル比) $n \approx 4$  (分子量約30)(1-C)  $w:x:y:z \approx 50:25:20:5$  (モル比) $n \approx 14$  (分子量約1000)(1-D)  $w:x:y:z \approx 50:28:20:2$  (モル比) $n \approx 135$  (分子量約10000)(1-E)  $w:x:y:z \approx 50:28:20:2$  (モル比) $n \approx 676$  (分子量約50000)

【0063】このフッ素ポリマーの分子量は数平均分子量で2.5万、重量平均分子量で4万であった。このポリマーをメチルイソブチルケトンに溶解して、4.0重量%溶液を調整し、低屈折率層用塗布液B-1～B-5を調製した。また、化1-Aの溶液に対し、分子量の異なるポリジメチルシロキサンKF-96（信越化学（株）社製）の分子量、添加量を変えて添加した塗布液B-6～B-10を調製した。KF-96の添加量は、表2に示した表面物性になるように調整した。

【0064】（低屈折率層用塗布液Cの調製）含フッ素シリカゾル（日産化学工業（株）社製LR201（全固形分濃度：4%、溶媒：エタノール／ブチルセロソルブ＝50／50、日産化学工業（株）社製）を低屈折率層用塗布液C-1として調整した。また、上記C-1液に、日本ユニカー製両末端シラノール変性シリコンオイルL-9000（100）（分子量2500）、もしくはポリジメチルシロキサンKF-96を添加した塗布液C-2、C-3を作製した。

【0065】（低屈折率層用塗布液Dの調製）市販のフッ素ポリマーサイトップCTX-809A（旭硝子（株）製、重量平均分子量約20万）をパートレルXF

（デュボン（株）製）に溶解して、#3ワイヤーバーで、約100nmになるように希釈し、低屈折率層用塗布液D-1を作成した。得られた溶液に、ポリジメチルシロキサンKF-96（信越化学（株）、10cp）を量を変えて添加した液D-2、D-3を調製した。

【0066】（反射防止膜の作成）80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フイルム（株）製、 $n=1.49$ ）に、上記のハードコート層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4μmのハードコート層（ $n=1.50$ ）を形成した。その上に、上記低屈折率層用塗布液A、B-1～10、C-1～3、D-1～3をバーコーターを用いて塗布し、A、B-1～10、D-1～3については、120℃で10分乾燥・硬化させることにより表2に示した低屈折率層を形成した。また、C-1～3に関しては100℃で1分感乾燥後、120℃で6時間熱キュアし、厚さ0.1μm、屈折率1.38の表面層を形成した。本発明のサンプル内容は、表1に示す。

【0067】（評価）反射防止膜の反射率（450nm）を測定し、表1に示す。



サンプル	HC 塗布液	低屈折率 層塗布液	フッ素ボ リマー	シリコン	
				種類	分子量
1(本発明)	A	A	JN7228	—	—
2-A(比較例)	A	B-1	1-A	—	—
2-B(本発明)	A	B-2	1-B	—	—
2-C(本発明)	A	B-3	1-C	—	—
2-D(本発明)	A	B-4	1-D	—	—
2-E(本発明)	A	B-5	1-E	—	—
2-F(本発明)	A	B-6	1-A	KF-96	300
2-G(本発明)	A	B-7	1-A	KF-96	1000
2-H(本発明)	A	B-8	1-A	KF-96	5000
2-I(本発明)	A	B-9	1-A	KF-96	50000
2-J(本発明)	A	B-10	1-A	KF-96	50000
3-A(比較例)	A	C-1	LR201	—	—
3-B(本発明)	A	C-2	LR201	L-9000(100)	2500
3-C(本発明)	A	C-3	LR201	KF-96	5000
4-A(比較例)	A	D-1	サイトップ <sup>®</sup>	—	—
4-B(本発明)	A	D-2	サイトップ <sup>®</sup>	KF-96	5000
4-C(本発明)	A	D-3	サイトップ <sup>®</sup>	KF-96	5000

【0068】(反射防止フィルムの評価)得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率

分光光度計(日本分光(株)製)を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの平均反射率を用いた。

(2) 各層の屈折率

各層の屈折率は反射率の測定結果より、屈折率をフィッティングにより計算して求めた。

(3) XPS測定

F1s/C1s、Si2p/F1s(表中では、F/C、Si/Fと略)の値は、島津製作所製、ESCA-750(解析ソフトESPAC100S)により、フッ素原子、炭素原子、ケイ素原子の測定を行い、各元素のピークの面積比の値を用いた。

(4) 動摩擦係数測定

表面滑り性の指標として動摩擦係数を評価した。動摩擦係数は、試料を25℃、相対湿度60%で2時間調湿した後、HEIDON-14動摩擦測定機により5mmφステンレス鋼球、荷重100g、速度60cm/minにて測定した値を用いた。

(5) 垂直剥離帯電量測定

垂直剥離帯電試験は、本文中に記載の方法にて実施した。相手フィルムとしてはポリエチレンテレフタレートを用い、25℃55%RHの条件で測定した。測定値は

5回目の剥離時の帯電の値を読んだ。

(6) ゴミ付着性

測定フィルムをガラス板にはり、除電した後、東レのトレシーを用いて往復10回擦る。ここに微細な発泡スチロールの粉を擬似ゴミとし、フィルム全体にかけた後にフィルムを立て、以下のように評価した。

◎: 擬似ゴミがほとんど全て落下する

○: 擬似ゴミが80%以上落下する

△: 擬似ゴミが50%以上落下する

×: 擬似ゴミが50%以上フィルム表面に残存する。

このゴミ付着性の試験は、サンプル調製直後と、サンプル塗布後にロールで、反射防止層塗布面とその反対の面が接触した状態で2週間経時させたサンプルで実施した。

(7) 指紋付着性評価

サンプル表面に指紋を付着させてから、それをベンコットン(旭化成(株)製)で拭き取ったときの状態を観察して、以下のように指紋付着性を評価した。

◎: 簡単に指紋が拭き取れる

○: 普通にふいて指紋が拭き取れる

△: しっかり擦れば指紋が拭き取れる

×: 指紋が拭き取れずに残る

【0069】(8) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP(日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

## (9) 防眩性評価

作成した防眩性フィルムにルーバーなしのむき出し蛍光灯(8000cd/m<sup>2</sup>)を映し、その反射像のボケの程度を以下の基準で評価した。

◎：蛍光灯の輪郭が全くわからない

○：蛍光灯の輪郭がわずかにわかる

△：蛍光灯はぼけているが、輪郭は識別できる

×：蛍光灯がほとんどぼけない

## (10) ギラツキ評価

\*

\* 作成した防眩性フィルムにルーバーありの蛍光灯拡散光を映し、表面のギラツキを以下の基準で評価した。

○：ほとんどギラツキが見られない

△：わずかにギラツキがある

×：目で識別できるサイズのギラツキがある

表2、表3に反射防止フィルムサンプルの評価結果を示す。

【0070】

【表2】

サンプル	低屈折率層 (屈折率)	反射率 (%)	F/C	Si/F	動摩擦係数
1(本発明)	1.42	2.2	0.40	0.90	0.10
2-A(比較例)	1.42	2.2	3.0	0.03	0.40
2-B(本発明)	1.42	2.2	2.5	0.07	0.20
2-C(本発明)	1.42	2.2	2.0	0.12	0.18
2-D(本発明)	1.43	2.4	1.2	1.0	0.12
2-E(本発明)	1.43	2.4	0.5	1.8	0.10
2-F(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.20	0.18
2-G(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.10	0.18
2-H(本発明)	1.43	2.4	1.8	0.40	0.15
2-I(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.30	0.15
2-J(比較例)	1.43	2.4	0.1	2.5	0.08
3-A(比較例)	1.38	1.5	4.5	0.20	0.30
3-B(本発明)	1.40	1.9	2.8	0.45	0.18
3-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.40	0.20
4-A(比較例)	1.38	1.5	6.0	0.0	0.35
4-B(本発明)	1.39	1.7	4.0	0.10	0.20
4-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.20	0.15

【表3】

サンプル	剥離帯電 (pQ/cm <sup>2</sup> )	ゴミ付着 (塗布直後)	ゴミ付着 (2week後)	指紋拭取性
1(本発明)	+80	○	○	◎
2-A(比較例)	-400	×	×	△
2-B(本発明)	-180	△	△	△
2-C(本発明)	-100	○	○	○
2-D(本発明)	+50	○	○	◎
2-E(本発明)	+180	△	△	○
2-F(本発明)	-80	○	×	△
2-G(本発明)	-100	○	△	○
2-H(本発明)	-50	○	△	○
2-I(本発明)	-50	○	△	○
2-J(比較例)	+300	×	×	△
3-A(比較例)	-800	×	×	△
3-B(本発明)	-100	△	△	○
3-C(本発明)	-130	△	×	○
4-A(比較例)	-500	×	×	○
4-B(本発明)	-120	△	×	○
4-C(本発明)	-50	○	△	◎

【0072】表2、表3に示される結果から、以下のことが明らかである。本発明のF1s/C1sが0.2~5.0、Si2p/F1sが0.05~2.0、動摩擦係数0.25以下のサンプルでは、サンプル調製直後のゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。それに対して上記の値が本発明の範囲から外れるサンプル2-A、2-J、3-A、4-Aは、サンプル調製直後及び2週間経過後のいずれもゴミ付着性が悪い。また、ポリオルガノシロキサンが分子量が500以上のサンプル(2-G、H、I他)は、経時でのゴミ付着性悪化が少なく、さらに、ポリオルガノシロキサンが、フッ素ポリマーと化学的に結合している1、2-B~E、3-Bは、経時でのゴミ付きの悪化がほとんどない。

【0073】＜反射防止フィルムサンプル5-A~6-D＞

(二酸化チタン分散物の調製) 二酸化チタン(一次粒子重量平均粒径: 50nm、屈折率: 2.70) 30重量部、アニオン性ジアクリレートモノマー(PM21、日本化薬(株)製) 4.5重量部、カチオン性メタクリレートモノマー(DMAEA、興人(株)製) 0.3重量部およびメチルエチルケトン65.2重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

【0074】(ATO分散物の調製) ATO(アンチモン含有酸化錫、比表面積: 95m<sup>2</sup>/g、粉体比抵抗: 2Ω・cm) 30重量部、下記のアニオン性ジアクリレ

ートモノマー(PM21、日本化薬(株)製) 4.5重量部、およびシクロヘキサノン65.5重量部を、サンドグラインダーミルにより分散し、ATO分散物を調製した。

(高屈折率層用塗布液Aの調製) シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.14gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 0.04gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物6.1gおよびジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 2.4gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液Aを調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は1.70であった。

【0075】(高屈折率層用塗布液Bの調製) シクロヘキサノン1152.8gおよびメチルエチルケトン37.2gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.06gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製) 0.02gを溶解した。さらに、上記の二酸化チタン分散物13.13gとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製) 0.76gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径0.4μmのポリプロピ

レン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液Bを調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は1.95であった。

【0076】(高屈折率層用塗布液Cの調製) シクロヘキサノン151.9gおよびメチルエチルケトン37.0gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.07gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.02gを溶解した。さらに、上記のA T O分散物12.5gと、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)1.2gを加え、室温で30分間攪拌した後、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、高屈折率層用塗布液Cを調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は1.70であった。

【0077】(防眩性ハードコート層用塗布液Aの調製) ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)125g、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド(M P S M A、住友精化(株)製)125gを、439gのメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50重量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)5.0gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)3.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.60であった。さらにこの溶液に平均粒径3μmの不定形シリカ粒子(商品名:ミズカシルP-526、水澤化学工業(株)製)10gを添加して、高速ディスバにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径10μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0078】(防眩性ハードコート層用塗布液Bの調製) シクロヘキサノン104.1g、メチルエチルケトン61.3gの混合溶媒に、エアディスバで攪拌しながら平均粒径20nmの二酸化ジルコニウム粒子分散物含有ハードコート塗布液(K Z-7991、J S R(株)製)217.0gを添加した。この溶液にジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)を添加して、屈折率1.65に調整した。さらにこの溶液に風力分級により5μm以上の粗大粒子を除いた平均粒径2μmの架橋ポリスチレン粒子(商品名: S X-200H、綜研化学(株)製)5gを添加して、高速ディスバにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径3μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0079】(防眩性ハードコート層用塗布液Cの調

製) ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)250gをメチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50重量%の混合溶媒439gに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)7.5gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.53であった。さらにこの溶液に風力分級により5μm以上の粗大粒子を除いた平均粒径2.0μmの架橋ポリスチレン粒子(商品名: S X-200H、綜研化学(株)製)10gを添加して、高速ディスバにて5000rpmで1時間攪拌、分散した後、孔径3μmのポリプロピレン製フィルターでろ過してハードコート層の塗布液を調製した。

【0080】(低屈折率層用塗布液Eの調製) 平均粒径15nmのシリカ微粒子のメタノール分散液(メタノールシリカゾル、日産化学(株)製)200gにシランカップリング剤(K B M-503、信越シリコン(株)製)3gおよび0.1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、3日間室温で放置して、シランカップリング処理したシリカ微粒子の分散物を調製した。分散物35.04gに、イソプロピルアルコール58.35gおよびジアセトンアルコール39.34gを加えた。また、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)1.02gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.51gを772.85gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加え、さらに、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)25.6gを加えて溶解した。得られた溶液67.23gを、上記分散液、イソプロピルアルコールおよびジアセトンアルコールの混合液に添加した。混合物を20分間室温で攪拌し、孔径0.4μmのポリプロピレン製フィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液Eを調製した。この塗布液を塗布、乾燥し紫外線硬化後の屈折率を測定したところ、屈折率は1.40であった。

【0081】(オーバーコート層用塗布液Aの調製) ポリジメチルシロキサン成分を共重合成分として含む熱架橋性含フッ素ポリマー(オブスターJ N-7228、固形分濃度6重量%、J S R(株)製)の低分子量成分を減量したサンプルを作製した。このフッ素ポリマーの分子量は数平均分子量で5万、重量平均分子量で7万であった。このポリマーをメチルイソブチルケトンに添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、1.0重量%のオーバーコート層用塗布液Aを調製した。

【0082】(オーバーコート層用塗布液Bの調製) K

P-801M(信越化学(株)製)30gを570gの  
フッリナートFC-77(3M製)に添加、攪拌の後、  
孔径1 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、  
オーバーコート層用塗布液Bを調製した。

#### 【0083】(反射防止膜の作成)

(サンプル5-A~Eの調製)80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製、屈折率約1.49)に、実施例1と同様にハードコート層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4 $\mu$ mのハードコート層(n=1.50)を形成した。その上に、1層目の高屈折率層として、上記高屈折率層用塗布液AもしくはCをバーコーターを用いて塗布し、60℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(屈折率1.70)を形成した。また、高屈折率層用塗布液Cを塗布、硬化後の塗膜の表面抵抗は、 $5 \times 10^{10} \Omega / sq$ であった。さらに、下記表4に示したように、2層目の高屈折率層として、上記高屈折率層用塗布液Bをバーコーターを用いて塗布し、60℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(屈折率1.95)を形成した。その上に、下記表4に示したようにサンプル5-A~5-Cについては、上記低屈折率層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$ mの低屈折率層を形成した。また、5-E、5-Fについては、表4に示したように、低屈折率層用塗布液Eをバーコーターを用いて塗布し、60℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化し、約85nmの低屈折率層を形成した。その後上記オーバーコート用塗布液A、Bをバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、1\*

\*20℃で10分乾燥・硬化させることにより約15nmのオーバーコート層を形成した。

【0084】(サンプル6-A~Fの調製)80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製、屈折率約1.49)に、実施例1と同様にハードコート層用塗布液Aをバーコーターを用いて塗布し、90℃で乾燥の後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ4 $\mu$ mのハードコート層(n=1.50)を形成した。このハードコート層上に表4に示したように、下記の防眩性ハードコート用塗布液を塗布した。防眩性ハードコート層用塗布液Aについては、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ2.5 $\mu$ mの防眩性ハードコート層を形成した。防眩性ハードコート層用塗布液Bは、バーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。防眩性ハードコート層用塗布液Cは、バーコーターを用いて塗布し、上記ハードコート層と同条件にて乾燥、紫外線硬化して、厚さ約1.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。その上に、表4に示したように低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096 $\mu$ mの低屈折率層を形成した。表5、表6に反射防止フィルムサンプルの評価結果を示す。

#### 【0085】

【表4】

サンプル	HC層	高屈折率層(1)	高屈折率層(2)	防眩層	低屈折率層塗布液	防汚層
5-A(本発明)	A	A(n=1.70)	—	—	A(n=1.42)	—
5-B(本発明)	A	C(n=1.70)	—	—	A(n=1.42)	—
5-C(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	A(n=1.42)	—
5-D(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	E(n=1.40)	A
5-E(比較例)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	E(n=1.40)	B
6-A(本発明)	A	—	—	B	A(n=1.42)	—
6-B(本発明)	A	—	—	B	B-8(n=1.43)	—
6-C(本発明)	A	—	—	C	A(n=1.42)	—
6-D(本発明)	A	—	—	D	A(n=1.42)	—

#### 【0086】

#### 【表5】

サンプル	反射率 (%)	ヘイズ	AG性	ギラツキ	F/C	Si/F	動摩擦 係数
5-A(本発明)	0.8	—	—	—	0.60	0.50	0.10
5-B(本発明)	0.8	—	—	—	0.40	0.90	0.12
5-C(本発明)	0.4	—	—	—	0.30	0.80	0.11
5-D(本発明)	0.5	—	—	—	1.0	0.20	0.12
5-E(比較例)	0.5	—	—	—	6.0	0.05	0.35
6-A(本発明)	1.2	13.0	○	○	0.4	0.7	0.12
6-B(本発明)	1.4	14.0	○	○	1.7	0.4	0.14
6-C(本発明)	1.1	9.0	○	○	0.7	0.3	0.11
6-D(本発明)	1.3	18.0	○	△	0.6	0.5	0.11

【0087】

\* \* 【表6】

サンプル	剥離帯電	ゴミ付着 (塗布直後)	ゴミ付着 (2week後)	指紋拭取性
5-A(本発明)	+50	○	○	◎
5-B(本発明)	+70	○	○	◎
5-C(本発明)	+80	◎	◎	◎
5-D(本発明)	+20	○	○	◎
5-E(比較例)	-700	×	×	○
6-A(本発明)	+80	○	○	◎
6-B(本発明)	-50	○	○～△	○
6-C(本発明)	+60	○	○	◎
6-D(本発明)	+90	○	○	◎

【0088】表5、表6の結果から以下のことが明らかである。本発明のF1s/C1sが0.2～5.0、Si2p/F1sが0.05～2.0、動摩擦係数0.25以下のサンプルでは、サンプル調製直後のゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。それに対して上記の値が本発明の範囲から外れる5-Eは、サンプル調製直後のゴミ付着性が悪い。また、帯電防止層を設けたサンプル5-Cは、特にすぐれたゴミ付着性を示す。また、表4において、高屈折率層を設けた5-A～D、防眩層を設けた6-A～Dのサンプルは、高屈折率層、防眩層を設けたことにより、前出のサンプル1にくらべ、反射率がさがり、外光の映り込みが少なく、良好な性能を示した。

【0089】次に、実施例5-B、C、6-Cのフィルムをけん化処理し、偏光板の片側の保護フィルムとして用い、反射防止偏光板を作成した。この反射防止偏光板表面のF1s/C1sは0.60、Si2p/F1sは0.25、動摩擦係数は0.11であり、ゴミ付着性が少なく、防汚性も良く、良好な性能を示す。この偏光板を用

いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、ゴミ付着が少なく、防汚性が良好で、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0090】

【発明の効果】以上のように本発明の反射防止フィルムは、反射率が低く、ゴミ付着が少なく防汚性が良好で、帯電防止性に優れる。また、本発明の反射防止フィルムを用いた画像表示装置は、ゴミ付着が少なく、防汚性が良好で、外光の映り込みがないため、優れたコントラストが得られ、反射像が目立たず優れた視認性を有する。

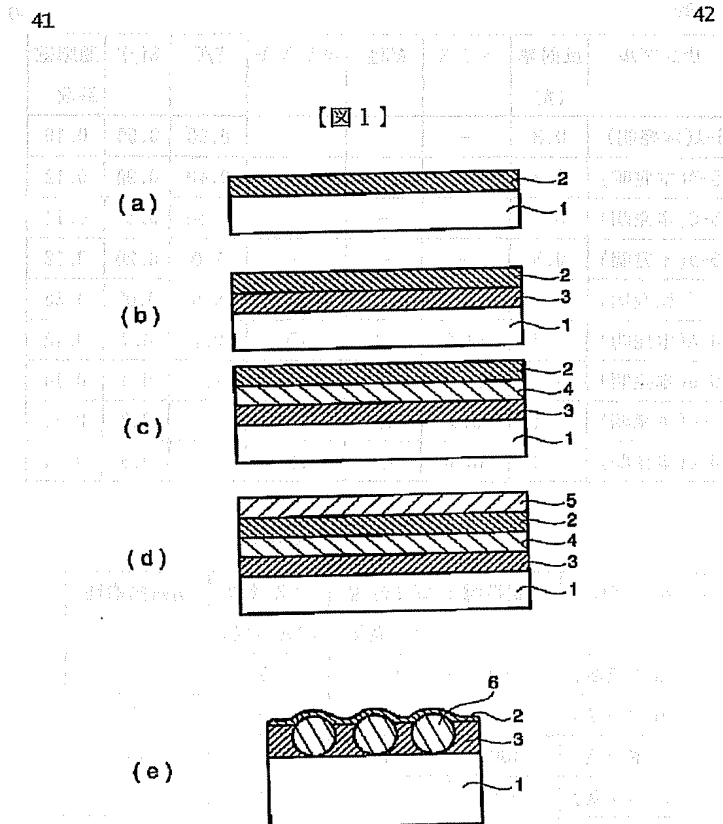
【図面の簡単な説明】

【図1】反射防止膜の層構成を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 低屈折率層
- 3 ハードコート層
- 4 高屈折率層
- 5 防汚層

6 粒子



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H049 BA02 BB23 BB63  
2K009 AA05 AA15 BB24 BB28 CC03  
CC09 CC26 CC42 DD02  
4F100 AA20 AA20H AA21 AA21H  
AA28 AA28H AA29 AA29H  
AA33 AJ06 AK17B AK25  
AK42A AK52B AK57 AR00B  
AR00C AR00D AS00E AT00A  
BA02 BA03 BA04 BA05 BA07  
BA10A BA10B BA10E CA23  
GB41 JA07B JG04 JG10  
JK20B JL06 JL06E JN01A  
JN06 JN18B JN18C JN30B  
JN30C JN30D YY00 YY00B

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In an acid-resisting film whose average reflectance of 450 to 650 nm it has a low refractive index layer of at least one layer on a transparent substrate, and is 2.5% or less, Fluorine-containing polymer contains in a surface layer of this acid-resisting film, And an acid-resisting film, wherein F1second/C1s peak intensity ratios by X-ray photoelectron spectroscopy of this surface are 0.2-5.0, Si2p/F1s peak intensity ratios are 0.05-2.0 and a dynamic friction coefficient of this surface is 0.25 or less.

[Claim 2]The acid-resisting film according to claim 1, wherein fluorine-containing polymer and polyorganosiloxane contain in a surface layer of an acid-resisting film.

[Claim 3]The acid-resisting film according to claim 2, wherein an average molecular weight of polyorganosiloxane is 500 or more.

[Claim 4]The acid-resisting film according to claim 2 or 3, wherein fluorine-containing polymer and polyorganosiloxane have joined together chemically.

[Claim 5]The acid-resisting film according to any one of claims 1 to 4, wherein the amounts of vertical peel charge to polyethylene terephthalate of an acid-resisting film surface are less than  $200 \text{ pC (picocoulomb) / cm}^2$ .

[Claim 6]It is [ any of claims 1-5, wherein surface resistance of an acid-resisting film surface is below  $1 \times 10^{12} \text{ } \Omega/\text{sq}$ , or ] an acid-resisting film of a statement to it being alike.

[Claim 7]The acid-resisting film according to any one of claims 1 to 6 having a low refractive index layer and a high refractive index layer which has a refractive index higher than a refractive index of this transparent substrate or more by 0.05 between transparent substrates.

[Claim 8]The acid-resisting film according to any one of claims 1 to 7 which has an anti-glare layer between a low refractive index layer and a transparent substrate, and is characterized by a haze value being 5 to 20%.

[Claim 9]A polarizing plate using the acid-resisting film according to any one of claims 1 to 8 at least for one side of the protective films of two sheets of a polarizing layer of a polarizing



plate.

[Claim 10]An image display device having the acid-resisting film according to any one of claims 1 to 8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the antireflection film in which antifouling property and antistatic property were improved, and the image display device using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]In a cathode-ray tube display (CRT) and an image display device like a plasma display panel (PDP) or a liquid crystal display (LCD) generally an acid-resisting film, In order to prevent reflected [ the contrast drop by reflection of outdoor daylight or an image ], as an antireflection film arranged in the outermost surface of the display which uses the principle of optical interference and reduces reflectance, Generally what is depended on the multilayer film which made the transparent thin film of the metallic oxide laminate, the low reflection film which lowered reflectance by applying the layer (low refractive index layer) which has a refractive index lower than the refractive index of a transparent substrate, etc. are known well.

[0003]In the acid-resisting film which has a layer (low refractive index layer) which has a refractive index lower than the refractive index of a transparent substrate on a transparent substrate, in order to reduce reflectance, it will be necessary to fully low-refractive-index-ize a low refractive index layer. For example, triacetyl cellulose is used as a base material, and a refractive index must be made or less into 1.45 in order to make average reflectance at 450 nm to 650 nm 2.5% or less with the acid-resisting film which uses the UV curing tunic of dipentaerythritol hexaacrylate as a hard court layer. As a with a refractive index of 1.45 or less raw material, the fluorine-containing organic compound with a large fluoride content in silica, magnesium fluoride and calcium fluoride, and an organic matter, etc. are used with an inorganic substance. Such a low refractive index layer is usually provided in the outermost layer of an acid-resisting film. Therefore, when such an acid-resisting film is provided on the surface of an image display device, dirt adhesion in the surface and the difficulty of wiping off of dirt pose a problem. When a low refractive index layer is a fluorine-containing organic compound at this time, the water repellence and the oil repellency of that

surface can give antifouling property. When inorganic compounds, such as silica, are shown in the surface, a fluorine-containing compound is provided as a stain-proofing barrier on a low refractive index layer.

[0004]When it has a fluorine-containing compound in the outermost superficial layer as a low refractive index layer, and using a fluorine-containing compound as a stain-proofing barrier, in order that a CFx basis may tend to cause negative exfoliation electrification, [ using a fluorine-containing organic compound ] When this acid-resisting film to which garbage adheres easily at the time of handling and processing of an acid-resisting film is provided on the surface of an image display device, the problem that dust reaches easily arises.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention has low reflectance and there is in providing the acid-resisting film which was excellent in antifouling property and antistatic property. Other purposes of this invention are to provide the polarizing plate using the acid-resisting film excellent in the above-mentioned characteristic, and an image display device.

[0006]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, an acid-resisting film of the following composition, a polarizing plate, and an image display device are provided, and the purpose of describing this invention above is attained.

1. In acid-resisting film whose average reflectance of 450 to 650 nm it has low refractive index layer of at least one layer on transparent substrate, and is 2.5% or less, Fluorine-containing polymer contains in a surface layer of this acid-resisting film, And an acid-resisting film, wherein F1ssecond/C1s peak intensity ratios by X-ray photoelectron spectroscopy of this surface are 0.2-5.0, Si2p/F1s peak intensity ratios are 0.05-2.0 and a dynamic friction coefficient of this surface is 0.25 or less.
2. Acid-resisting film given in the above 1, wherein fluorine-containing polymer and polyorganosiloxane contain in surface layer of acid-resisting film.
3. Acid-resisting film of two above-mentioned statement, wherein average molecular weight of polyorganosiloxane is 500 or more.
4. Acid-resisting film given in the above 2 or 3, wherein fluorine-containing polymer and polyorganosiloxane have joined together chemically.
5. Acid-resisting film given in either of the above 1-4, wherein amounts of vertical peel charge to polyethylene terephthalate of acid-resisting film surface are less than  $^{**}200\text{pC}$  (picocoulomb) /  $\text{cm}^2$ .
6. It is [ any of the above 1-5, wherein surface resistance of an acid-resisting film surface is below  $1 \times 10^{12}$   $\Omega/\text{sq}$ , or ] an acid-resisting film of a statement to it being alike.
7. Acid-resisting film given in either of the above 1-6 having low refractive index layer and high refractive index layer which has refractive index higher than refractive index of this

transparent substrate or more by 0.05 between transparent substrates.

8. Acid-resisting film given in either of the above 1-7 which has anti-glare layer between low refractive index layer and transparent substrate, and is characterized by haze value being 5 to 20%.

9. Polarizing plate using acid-resisting film given in either of the above 1-8 at least for one side of protective films of two sheets of polarizing layer of polarizing plate.

10. An image display device having [ any of the above 1-8, or ] an acid-resisting film of a statement for it to be alike.

[0007]

[Embodiment of the Invention]The fundamental composition of the antireflection film of this invention is explained quoting a drawing. Drawing 1 is a cross section showing the main lamination of an antireflection film. The mode shown in (a) of drawing 1 has the lamination of an order of the transparent substrate 1 and the low refractive index layer 2. The transparent substrate 1 and the low refractive index layer 2 have a refractive index with which it is satisfied of the following relations. The mode shown in (b) of refractive-index drawing 1 of the refractive-index < transparent substrate of a low refractive index layer has the lamination of an order of the transparent substrate 1, the hard court layer 3, and the low refractive index layer 2. The transparent substrate 1 and the low refractive index layer 2 have a refractive index with which it is satisfied of the following relations.

The refractive index of the refractive-index < transparent substrate of a low refractive index layer [0008]The mode shown in (c) of drawing 1 has the lamination of an order of the transparent substrate 1, the hard court layer 3, the high refractive index layer 4, and the low refractive index layer 2. The transparent substrate 1, the high refractive index layer 4, and the low refractive index layer 2 have a refractive index with which it is satisfied of the following relations.

As shown in (c) of refractive-index drawing 1 of the refractive-index < high refractive index layer of the refractive-index < transparent substrate of a low refractive index layer, in the antireflection film which has the high refractive index layer 4 and the low refractive index layer 2. It is preferred that a high refractive index layer satisfies following formula (I), and a low refractive index layer satisfies following formula (II), respectively as indicated to JP,59-50401,A.

$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \dots$  Formula (I)

Formula (I) Naka and m are positive integers (generally 1, 2, or 3), and  $n_1$  is a refractive index of a high refractive index layer, and  $d_1$  is the thickness (nm) of a high refractive index layer.

$(n\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (n\lambda/4) \times 1.3 \dots$  Formula (II)

The number of formula (II) Naka and n is odd [ positive ] (generally 1), and  $n_2$  is a refractive index of a low refractive index layer, and  $d_2$  is the thickness (nm) of a low refractive index

layer. In formula (I) and (II),  $\lambda$  is wavelength and is a value of the range of 500-550 nm. Filling the above-mentioned expression (I) means that  $m$  (positive integer) which fills expression (I) in the range of the above-mentioned wavelength exists. Filling the above-mentioned expression (II) means that  $n$  (positive odd number, generally 1) which fills expression (II) in the range of the above-mentioned wavelength exists.

[0009]The mode shown in (d) of drawing 1 shows one example of the composition in the case of giving a stain-proofing barrier. It has the lamination of an order of the transparent substrate 1, the hard court layer 3, the high refractive index layer 4, the low refractive index layer 2, and the stain-proofing barrier 5. As for the high refractive index layer 4 and the low refractive index layer 2, it is preferred to use the refractive index which fills the above-mentioned formula (I) and (II), respectively, and thickness. As for the thickness of the stain-proofing barrier 4, it is preferred to set it as the thickness which does not influence a lower layer refractive index and the acid-resisting performance by thickness setting out, and its 20 nm or less is generally preferred. The composition shown in (d) of drawing 1 is one example, and can take the composition which transposes the low refractive index layer of (a) of drawing 1, and (b) other than this example to a low refractive index layer + stain-proofing barrier.

[0010]It is also preferred to give unevenness to a hard court layer in this invention, and to consider it as an anti-dazzle property acid-resisting film. In this case, especially the thing for which this hard court layer is high-refractive-index-ized is preferred. This fundamental composition is explained quoting a drawing. The mode shown in drawing 1 (e) is an example of the anti-dazzle property acid-resisting film of this invention, and has the lamination of an order of the transparent substrate 1, the hard court layer 3, and the low refractive index layer 2. 6 is particles. As for the refractive index of the raw material of portions other than the particles of a hard court layer, it is preferred that it is 1.45-2.30, it is more preferred that it is 1.57-2.10, and, as for the refractive index of a low refractive index layer, it is preferred that it is 1.38-1.49. As for the hard court layer 3, it is preferred that a low refractive index layer is satisfied with an antireflection film as shown in drawing 1 (e) which may comprise two or more layers of following formula (III).

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \dots (III)$$

The number of  $m$  is odd [ positive ] (generally 1) among a formula, and  $n_1$  is a refractive index of a low refractive index layer, and  $d_1$  is the thickness (nm) of a low refractive index layer.  $\lambda$  is wavelength and is a value of the range of 500-550 nm.

[0011]As for the refractive index of the hard court layer of this invention, it is preferred that it is also the refractive-index uneven layer which particles are distributing in the raw material which is not described by one value but forms a hard court layer. As for the refractive index of the raw material which forms a hard court layer, it is preferred that it is 1.57-2.00. The monomer and titanium in which a high-refractive-index raw material has two or more ethylenic unsaturation groups, When consisting of a particle with a particle diameter of 100

nm or less which consists of an oxide of aluminum, indium, zinc, tin, and at least one sort of metal chosen from the inside of antimony, Since the particle diameter of particles is smaller than the wavelength of light enough, dispersion does not arise, but acting as a uniform substance optically is indicated to JP,8-110401,A etc.

[0012]Hereafter, each class is explained.

[Transparent substrate] As a transparent substrate, it is preferred to use a plastic film. As polymer which forms a plastic film, Cellulose ester (an example, triacetyl cellulose, diacetyl cellulose), polyamide, polycarbonate, polyester (an example, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate), polystyrene, polyolefine, ARTON, ZEONEX, etc. are mentioned. Among these, triacetyl cellulose, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, ARTON, and ZEONEX are preferred, and especially triacetyl cellulose is preferred. When using the acid-resisting film of this invention for a liquid crystal display, it arranges to the outermost surface of a display by providing an adhesive layer in one side. Since triacetyl cellulose is used as a protective film which protects the polarizing layer of a polarizing plate when this transparent substrate is triacetyl cellulose, it is preferred on cost to use the anti-dazzle property acid-resisting film of this invention for a protective film as it is. As for the light transmittance of a transparent substrate, it is preferred that it is not less than 80%, and it is still more preferred that it is not less than 86%. As for Hayes of a transparent substrate, it is preferred that it is 2.0% or less, and it is still more preferred that it is 1.0% or less. As for the refractive index of a transparent substrate, it is preferred that it is 1.4-1.7. It is also preferred to provide an under coat, an antistatic layer, a mat layer, a slip layer, etc. because of the functional grant to a transparent substrate.

[0013][A hard court layer and anti-dazzle property grant layer] In the acid-resisting film of this invention, a hard court layer may be painted between a transparent substrate and a low refractive index layer for the purpose of the improvement in film strength if needed. The refractive index of the hard court layer of this invention can be adjusted according to the refractive index of the upper layer or a base material. This refractive index has the preferred range of 1.45-1.90. As for the compound used for a hard court layer, it is preferred that it is polymer which has saturated hydrocarbon or polyether as a main chain, and it is still more preferred that it is polymer which has saturated hydrocarbon as a main chain. As for binder polymer, it is preferred to construct the bridge. As for the polymer which has saturated hydrocarbon as a main chain, it is preferred to obtain by the polymerization reaction of an ethylenic unsaturated monomer. In order to obtain the binder polymer which is constructing the bridge, it is preferred to use the monomer which has two or more ethylenic unsaturation groups. When making a hard court layer into a high refractive index, it is also preferred that at least one chosen from the atom of halogen atoms other than an aromatic ring and fluoride, sulfur, Lynn, and nitrogen into the structure of this monomer is included.

[0014]For the example of the monomer which has two or more ethylenic unsaturation groups. ester (an example and ethylene glycol di(metha)acrylate.) of polyhydric alcohol and acrylic acid (meta-) 1, 4-JIKURO hexane diacrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate,

Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolethane tri(metha)acrylate, dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, Dipentaerythritol penta (meta) acrylate, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1,2,3-cyclohexane tetra methacrylate, polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example.) 1,4-divinylbenzene, 4-vinylbenzoic acid-2-acryloyl ethyl ester, 1,4-divinylcyclohexanone, a vinylsulfone (an example, a divinylsulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), and methacrylamide are contained. A bis(4-methacryloyl thiophenyl)sulfide, vinylnaphthalene, vinyl phenylsulfide, a 4-meta-KURIROKISHI phenyl-4'-methoxyphenyl thioether, etc. are contained in the example of a high-refractive-index monomer. As for the polymer which has polyether as a main chain, it is preferred to compound by the ring-opening-polymerization reaction of a polyfunctional EPOSHIKI compound. It is necessary to stiffen the monomer which has these ethylenic unsaturation groups by the polymerization reaction by after-spreading ionizing radiation or heat.

[0015]Especially the thing for which a photopolymerization initiator is used among the polymerization reactions of the above-mentioned polyfunctional monomer is preferred. Acetophenones, benzophenones, the benzoyl benzoate of MIHIRA, alpha-amylomaize Qeshm ester, tetramethylthiuram monosulfide, and thioxan tons are contained in the example of a photopolymerization initiator. In addition to a photopolymerization initiator, a photosensitizer may be used. N-butylamine, triethylamine, tri-n-butyl phosphine, Michler's ketone, and a thioxan ton are contained in the example of a photosensitizer. As for a photopolymerization initiator, it is preferred to use it in the range of 0.1 to 15 weight section to polyfunctional monomer 100 weight section, and it is still more preferred to use it in the range of one to 10 weight section. As for a photopolymerization reaction, it is preferred after spreading of a hard court layer, and desiccation to carry out by UV irradiation.

[0016]In addition to it instead of the monomer which has two or more ethylenic unsaturation groups, the structure of cross linkage may be introduced into binder polymer by the reaction of a cross-linking group. An isocyanate group, an epoxy group, an aziridine group, an oxazoline group, an aldehyde group, a carbonyl group, a hydrazine group, a carboxyl group, a methylol group, and an active methylene group are contained in the example of a cross-linking functional group. Vinylsulfonic acid, an acid anhydride, a cyanoacrylate derivative, melamine, etherification methylol, ester and urethane, and a metal alkoxide like a tetramethoxy silane can also be used as a monomer for introducing the structure of cross linkage. Like a block isocyanate group, the functional group which shows cross-linking may be used as a result of a decomposition reaction. Reactivity may be shown as a result of not only the above-mentioned compound but the above-mentioned functional group's decomposing a crosslinking group in this invention. It is necessary to make the compound which has these crosslinking groups construct a bridge with spreading post heating etc.

[0017]In a hard court layer, the inorganic particles for raising the hardening intensity of regulation of a refractive index or a film may be added. As inorganic particles, a thing of 0.5

micrometer or less has a preferred mean grain size, and especially a thing of 0.2 micrometer or less is preferred. As inorganic particles, silica dioxide particles, titanium dioxide particles, zirconium dioxide particles, Aluminum oxide particles, tin oxide particles, a calcium carbonate particle, barium sulfate particles, talc, kaolin, and calcium sulfate particles are raised, and silica dioxide particles, titanium dioxide particles, and especially aluminum oxide particles are preferred. As for these particles, it is also preferred that the surface treatment is carried out for strengthening of the stability in the inside of coating liquid and film strength. It is also preferred to raise the refractive index of a hard court layer. For the purpose, it is [ particle diameter of 100 nm or less which consists of an oxide of titanium, a zirconium, aluminum, indium, zinc, tin, and at least one sort of metal chosen from the inside of antimony ] preferred to contain a particle of 50 nm or less preferably. As an example of particles,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ITO, etc. are mentioned. It is also preferred to give conductivity to a hard court layer. For the purpose, it is preferred to add conductive inorganic matter particles. As for conductive inorganic matter particles, tin oxide, indium oxide, a zinc oxide, and titanium nitride are contained. Tin oxide and especially indium oxide are preferred. Inorganic particles can use the oxide or nitride of these metal as the main ingredients, and can contain the element of further others. The main ingredients mean an ingredient with most content (% of the weight) in the ingredient which constitutes particles. Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, aluminum, Mg, Si, P, S, B, Nb, In, V, and a halogen atom are contained in the example of other elements. In order to improve the conductivity of tin oxide and indium oxide, it is preferred to add Sb, P, B, Nb, In, V, and a halogen atom. Especially indium oxide (ITO) containing tin oxide (ATO) containing Sb and Sn is preferred. As for the rate of Sb in ATO, it is preferred that it is 3 to 20 % of the weight. As for the rate of Sn in ITO, it is preferred that it is 5 to 20 % of the weight. As for the addition of inorganic particles, it is preferred that it is 10 to 90% of the weight of the full weight of a hard court layer, it is still more preferred in it being 20 to 80 % of the weight, and especially its 30 to 60 % of the weight is preferred. As for hard court layer thickness, it is preferred that there are 1-15 micrometers.

[0018]The above-mentioned hard court layer can also be made to distribute mat particles in this invention for anti-dazzle grant. A hard court layer can be made into a high refractive index, a mat agent can be distributed, and it can also be considered as a hard court layer and the anti-glare layer which served both as the high refractive index layer. The reflectance aggravation by interference of a hard court layer and irregular color prevention are also attained by this mat agent addition. As such a mat agent, the particles of resin or an inorganic compound are used, for example, a silica particle,  $\text{TiO}_2$  particles, bridge construction acrylic particles, bridge construction styrene particles, melamine resin particles, a benzoguanamine resin particle, etc. are used preferably. 1.0-10.0 micrometers of mean particle diameter are preferred, and its 1.5-7.0 micrometers are more preferred. Both a real ball and an infinite form can be used as shape of particles. Two or more sorts of



different particles may be used together and used. It is preferred that the particles of larger particle diameter than 1/2 of the thickness of a hard coat layer occupy this 40 to 100% of whole particle. Distribution is converted into particle number distribution and particle size distribution considers it, although it can measure by the Coulter counter method, a centrifuge, etc. In this case, as for hard coat layer membrane thickness, 2-10 micrometers is preferred, and its 3-6 micrometers are more preferred. It is preferred to remove the coarse particle from which it separates greatly from mean particle diameter out of the mat agent particles of this invention. Existence of this coarse particle may cause a bright point defect. Removing methods of a coarse particle include means, such as filtration of the pneumatic elutriation of a mat agent or mat agent dispersion liquid, and coating liquid.

[0019][A low refractive index layer and stain-proofing barrier] Fluorine-containing polymer is contained in the surface layer of this acid-resisting film in this invention. For that purpose, it is preferred to give the overcoat layer which contains fluorine-containing polymer in a low refractive index layer, or contains fluorine-containing polymer on a low refractive index layer. Among these, since the number of layers in which it carries out coating that fluorine-containing polymer is included in a low refractive index layer decreases, it is especially desirable. Although it is required because of low-refractive-index-izing of a low refractive index layer, and antifouling property grant, the surface is easily charged in negative and it becomes easy to attach dust to an acid-resisting film surface by peel charge that fluorine-containing polymer is included in a surface layer, when the fluoride content of a surface layer increases. As a result of examining how to suppress the electrostatic property of this surface, the polyorganosiloxane compound to which the surface is just easily charged by peel charge was added, and electrostatic property and the adhesion of dust were able to be suppressed by using specific surface composition and surface slide nature.

[0020]The surface composition of the outermost superficial layer (a low refractive index layer or a stain-proofing barrier) of the acid-resisting film of this invention is a specific fluoride content (F content) and a silicon content (Si content). F content and Si content of this surface can be measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The value of F of XPS in this invention, Si, and C is a value which converted the area of each peak at the time of measurement into the abundance of the surface of each element. A degree of vacuum carries out detection of a photoelectron to measurement of the elementary composition of the surface by X-ray photoelectron spectroscopy in a vertical direction to a sample face below by  $5 \times 10^{-5}$  Pa, using Mg-K alpha rays as a X line source for excitation. For detection of C1 s-electron, binding energy measures the range of 300ev to 270ev in scan speed 0.2ev/below a second, and binding energy measures the range of 700ev to 680ev in scan speed 0.2ev/below a second for detection of F1 s-electron. In detection of Si2 p-electron, binding energy measures the range of 110 to 94 eV in scan speed 0.2ev/below a second. In this case, in order to decrease the signal of F1 s-electron rapidly by the exposure of the X-rays for excitation, it is necessary to make it the time required from the exposure of X-rays to the measuring finish of F1s peak not exceed 50 seconds. Peak

intensity is called for by measuring the area from a baseline to the maximum of a peak. As for the peak intensity ratio of F1second/C 1s calculated by this method, the composition ratio of the fluoride near the specimen surface and carbon and a peak intensity ratio (Si2p/F1s) express the composition ratio of the fluoride near the specimen surface, and silicon.

[0021]The surface F1second/C1s peak intensity ratios of the acid-resisting film of this invention are 0.2-5.0. If a F1second/C1s peak intensity ratio is too large, the surface will be easily charged in negative and it will be easy to attach dust to an acid-resisting film surface. If a F1second/C1s peak intensity ratio is too low, the problem of the refractive index of a low refractive index layer in which the wiping nature of the dirt attached to the surface gets worse rising will arise. The ranges of a F1second/C1s peak intensity ratio are 0.3-1.5 preferably [ it is more desirable and ] to 0.2-2.0, and a pan. Si2p/F1s peak intensity ratios are 0.05-2.0. The silicon shown here serves as an index which shows that polyorganosiloxane exists in the surface in accordance with the dynamic friction coefficient mentioned later. If Si2p/F1s becomes less than 0.05, the surface will be easily charged in negative. If Si2p/F1s exceeds 2.0, the refractive increment of a low refractive index layer and surface antifouling property will get worse. As for Si2p / F1 s value, 0.08-1.5 are more preferred, and it is preferred. [ of especially the range of 0.1-1.0 ] The dynamic friction coefficient of the surface of the acid-resisting film of this invention is 0.25 or less. This dynamic friction coefficient serves as an index which shows that polyorganosiloxane exists in the surface. When a dynamic friction coefficient is 0.25 or less, surface electrostatic property and dust non-adhesion become good. It is better to be easy to slide also on the wiping nature of fingerprint adhesion dirt. A more desirable dynamic friction coefficient is 0.20 or less, and is 0.18 or less especially preferably.

[0022]The ease of being charged of the acid-resisting membrane surface of this invention can be measured by vertical peel charge examination. The measuring sample is beforehand neglected under the environment of measurement temperature humidity for 2 hours or more. The measuring device held the film of the stand and partner who place a measuring sample, and consisted of a head which repeats sticking by pressure and exfoliation from a top to a measuring sample, and the electrometer which measures electrification quantity on this head is connected. The acid-resisting film to measure is put on a stand, and a head is equipped with polyethylene terephthalate. After discharging a measured part, it repeats making a head stick to a measuring sample by pressure, and making it exfoliate, and the value of electrification at the time of the 1st exfoliation and the 5th exfoliation is read, and when the 1st time and the 5th peel charge value are  $^{**}100\text{pC}/\text{cm}^2$ , let the value of the 5th electrification be vertical peel charge.

[0023]As for the acid-resisting film of this invention, it is preferred that the vertical peel charge measured to polyethylene terephthalate by ordinary temperature normal relative humidity (23-26 \*\*, 50 to 70%RH) is less than  $^{**}200\text{pC}$  (picocoulomb) /  $\text{cm}^2$ . It is less than

**\*\*150 pC/cm<sup>2</sup>** more preferably, and is less than **\*\*100 pC/cm<sup>2</sup>** still more preferably.

Although a vertical peel charge value may be charged in the case where it is charged in plus according to the kind of a partner film or measuring sample, and minus, the size of an absolute value poses a problem. Generally the absolute value of electrification of the direction under damp becomes large. In this invention, it is desirable for this value to be small. In this invention, it is also preferred to lower the surface resistance value of the film which gave the antireflection layer for removal of the generated electric charge. A desirable surface resistance value is below  $10^{12}$   $\Omega/\text{sq}$ , is below  $10^{10}$   $\Omega/\text{sq}$  more preferably, and is  $10^8$   $\Omega/\text{sq}$  still more preferably. Surface resistance can be measured with a four point probe method. In order to lower a surface resistance value, the method of providing an antistatic layer in addition to the method of giving conductivity to the hard court layer of this invention, a high refractive index layer, etc., the methods of adding a spray for preventing static electricity to a low refractive index layer, or these layers is mentioned.

[0024]In this invention, as a formation method of a low refractive index layer, How to give inorganic low-refractive-index compounds, such as  $\text{SiO}_2$ , by vacuum evaporation,

sputtering, etc., Or the method of giving the layer which has an opening among particles or inside particles, the low refractive index layer by a sol gel process, etc. by coating is mentioned using a fluorine-containing compound, and the particles and binder which construct a bridge by heat or ionizing radiation. Among these, continuation and high-volume production capability are good, and are preferred. [ of the forming method by coating ]

When fluorine-containing polymer is not contained in a low refractive index layer, it can respond by giving the layer which contains a fluorine-containing compound polymer as an overcoat layer. The refractive index of a low refractive index layer is preferred, in order that acid-resisting performance may improve if low, but it becomes difficult in the viewpoint of intensity grant of a low refractive index layer. Considering this balance, as for the refractive index of a low refractive index layer, it is preferred that it is 1.30-1.50, and it is still more preferred that it is 1.35-1.49.

[0025]As fluorine-containing polymer used for a low refractive index layer or an overcoat layer, Fluorine-containing vinyl polymer, fluorine-containing polyether, a fluorine-containing polysiloxane, etc., Polymers, such as a perfluoroalkyl group content silane compound (for example (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetradecyl), triethoxysilane) besides the polymer/copolymer which made the fluorine-containing monomer the constitutional unit, etc. are mentioned. What polymerized before spreading may be sufficient as these polymers, and what polymerized in the after-spreading coat may be sufficient as them. As for fluorine-containing polymer, it is preferred to compound by the polymerization reaction of the ethylenic unsaturated monomer containing a fluorine atom. as the example of a fluorine-containing monomer -- for example, fluoroolefins (for example, fluoroethylene.) Vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoro ethylene, Hexafluoropropylene, the perfluoro 2,2-dimethyl- 1, 3-JIOKI sole, etc., (Meta) They are the portion of acrylic acid or full fluorination

alkyl ester derivatives (for example, screw coat 6FM (product made from the Osaka organic chemistry), M-2020, etc. (made by Daikin)), completeness or partial fluorination vinyl ether, perfluoro polyether, its derivative, etc. One sort is polymerized out of these, or target polymer can be obtained by copolymerization combining two or more monomers by arbitrary ratios.

[0026]The copolymer of the above-mentioned fluorine-containing monomer and the monomer which does not contain a fluorine atom may be used as fluorine-containing polymer. there is no limitation in particular in the monomeric unit which can be used together -- for example, olefins (ethylene.) acrylic ester (methyl acrylate.), such as propylene, isoprene, VCM/PVC, and a vinylidene chloride Methyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid ester (methyl methacrylate and ethyl methacrylate.) styrene derivatives (styrene.), such as butyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate Vinyl ether (methyl vinyl ether etc.), such as divinylbenzene, vinyltoluene, and alpha-methylstyrene. Vinyl ester, acrylamide (vinyl acetate, vinyl propionate, and vinyl cinnamic acid), methacrylamide (N-tert butylacrylamide, N-cyclohexylacrylamide, etc.), an AKURIRO 2 tolyl derivative, etc. can be mentioned.

[0027]Especially the thing for which heat or radiation-induced crosslinking nature structure is introduced into fluorine-containing polymer is preferred. As a monomer for cross-linking group grant, glycidyl methacrylate, Vinyltrimetoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, The vinyl monomer etc. which have a cross-linking functional group beforehand in intramolecular like vinyl glycidyl ether. the vinyl monomer (for example (meta-), acrylic acid.) which has a carboxyl group, hydroxyl, an amino group, a sulfonic group, etc. Methylol (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate, allyl acrylate, hydroxyalkyl vinyl ether, hydroxyalkyl allyl ether, etc. are mentioned. When the latter adds a compound with the basis and another [ more than ] reactant group reacted to the functional group after copolymerization and in polymer, it is indicated in the JP,10-25388,A gazette and the JP,10-147739,A gazette that the structure of cross linkage can be introduced. Acryloyl, methacryloyl one, isocyanate, epoxy, an aziridine, oxazoline, aldehyde, carbonyl, hydrazine, carboxyl, methylol, an active methylene group, etc. are raised to the example of a cross-linking group. A fluorine-containing copolymer with the combination of the crosslinking group which reacts with heating or an ethylenic unsaturation group, a heat radical generator, an epoxy group, a heat acid generator, etc., etc. When constructing a bridge with heating, it is a heat-hardened type, and when constructing a bridge by the exposure of lights (preferably ultraviolet rays, an electron beam, etc.) with combination, such as an ethylenic unsaturation group, an optical radical generator, or an epoxy group, a photo-oxide generating agent, it is an ionizing radiation hardening type. The raw material marketed can also be used as fluorine polymer. As an example of the fluorine polymer marketed, SAITOPPU (Asahi Glass), Teflon AF (E. I. du Pont de Nemours), polyvinylidene fluoride, Lumiflon (Asahi Glass), OPUSUTA (JSR), etc. are raised.

[0028]In this invention, it is preferred that a polyorganosiloxane compound other than the

above-mentioned fluorine-containing polymer is contained. Since slide nature and surface spissitude are required for the polyorganosiloxane compound of this invention, adding as a polymer is preferred. This polyorganosiloxane compound has surface spissitude, positive surface charge nature, slide nature, water repellence, etc. For this reason, when it is made to coexist with fluorine polymer, there are effects, such as making easy to wipe off by slide nature improvement which condenses on the surface together, offsets the negative electrostatic property of the surface by fluoride, and improves electrostatic property the dirt which raises surface intensity. As such polyorganosiloxane, For example, poly alkyl siloxanes, such as poly dimethylsiloxane and a polydiethyl siloxane, Besides poly aryl siloxanes, such as a polydiphenyl siloxane and a poly methylphenyl siloxane, . As [ indicate / in each gazette, such as JP,53-292,B, JP,55-49294,B, and JP,60-140341,A, ] Organopolysiloxane with a with a carbon numbers of five or more alkyl group, the alkyl polysiloxane which has a polyoxyalkylene group in a side chain, Can also use modified polysiloxane, such as organopolysiloxane which has alkoxy \*\* hydroxy \*\* hydrogen, carboxyl, and an amino \*\* sulfhydryl group in a side chain, and, The block copolymer which has siloxane units, and the graft copolymer which has siloxane units which are indicated to JP,60-191240,A in a side chain can also be used. About the synthetic method of these compounds, and a compound. Germany patent No. 1,938,959, U.S. Pat. No. 2,694,637, U.S. Pat. No. 3,042,522, JP,51-33600,B, JP,52-22040,B, JP,59-31543,A, JP,60-54015,A, JP,62-203152,A, JP,62-269139,A, JP,62-269139,A, JP,2-301750,A, JP,2-115836,A, JP,3-2285,B, JP,6-102615,A, etc. have a detailed statement. As a desirable example, KF-96 (made by the Shin-etsu chemicals company), SF1023, SF1054, SF1079 (made by General Electric), DC190, DC200, DC510, DC1248 (made by Dow Corning), BYK300, BYK310, BYK320, BYK322, BYK330, BYK370 (made by BYK Chemie), L-45, FZ-3704, FZ-3711, FZ-3722, FZ-3720, L-9000 (Nippon Unicar), etc. are mentioned. Especially the thing that contains poly alkyl siloxane structure among such polyorganosiloxane compounds is preferred, and what has poly dimethylsiloxane structure is the most preferred.

[0029]In order for the above-mentioned polyorganosiloxane to have sufficient slide nature and antistatic property and not to worsen the oil repellency by a fluorine compound, and low-refractive-index nature, it is preferred that a number average molecular weight (polystyrene reduced property by the GPC method) is in the range of 500-100,000. more -- desirable -- the number average molecular weights 800-50,000 -- it is 1000-30,000 especially preferably. It is especially preferred that the above-mentioned polyorganosiloxane compound has combined with fluorine-containing polymer chemically, in order to stop the adverse effect to aggravation of the performance in the temporality by transfer of polyorganosiloxane, and the performance of a transfer face. This, for example at the end An acrylic group, an methacrylic group, a vinyl ether group, Copolymerization of polyorganosiloxane with a styryl group etc., and the monomer / copolymerization monomer which constitutes the fluorine polymer mentioned above, It is obtained by the reaction etc. of polyorganosiloxane with the polymerization of said monomer by the polyorganosiloxane

which has a radical generating group in an end, and a functional group, and a fluorine-containing copolymer. As for the low refractive index layer or overcoat layer by a fluoride raw material, it is preferred that the angle of contact over water is 90 to 120 degrees.

[0030] It is preferred to use inorganic particles into the low refractive index layer by the above-mentioned fluoride raw material in respect of intensity improvement. It is preferred that a thing amorphous as inorganic particles is used preferably, and consists of metal oxide, nitride, sulfide, or halogenide, and especially a metallic oxide is preferred. As a metal atom, Na, K, Mg, Ca, Ba, aluminum, Zn, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, Ga, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, Ce, Cd, Be, Pb, and nickel are preferred, and Mg, Ca, and B and Si are still more preferred. The inorganic compound containing two kinds of metal may be used. Especially a desirable inorganic compound is a silica dioxide, i.e., silica. As for the mean particle diameter of inorganic particles, it is preferred that it is 0.001-0.2 micrometer, and it is more preferred that it is 0.005-0.05 micrometer. As for the particle diameter of particles, it is preferred that it is homogeneity (mono dispersion) if possible. As for the addition of inorganic particles, it is preferred that it is 5 to 90% of the weight of the full weight of a low refractive index layer, it is still more preferred in it being 10 to 70 % of the weight, and especially its 10 to 50 % of the weight is preferred. As for inorganic particles, it is also preferred to perform and use a surface treatment. Although physical surface treatment like plasma discharge processing or corona discharge treatment as a surface treatment method and the chemical cleaning which uses a coupling agent occur, use of a coupling agent is preferred. As a coupling agent, an ORGANO alkoxy metal compound (an example, a titanium coupling agent, a silane coupling agent) is used preferably. Especially when these inorganic particles are silica, silane coupling processing is effective.

[0031] It is also preferred to use the formed layer as a microvoid between particles or in particles as a low refractive index layer using inorganic or organic particles. The microvoid between particles can be formed by accumulating at least two or more particles. If particle diameter carries out the closest packing of the equal spherical particles (perfect mono dispersion), the microvoid between particles of the voidage of 26 volume % will be formed. If particle diameter carries out simple cubic restoration of the equal spherical particles, the microvoid between particles of the voidage of 48 volume % will be formed. In a actual low refractive index layer, since distribution of the particle diameter of particles and the microvoid in a particle exist, voidage is considerably changed from the above-mentioned theoretical value. If voidage is made to increase, the refractive index of a low refractive index layer will fall. Particles are accumulated and a microvoid can be easily adjusted by formation and adjusting the particle diameter of particles to a value also with a moderate (light is not scattered about and a problem does not arise about the intensity of a low refractive index layer) size of the microvoid between particles. An optically uniform low refractive index layer also with a uniform size of the microvoid between particles can be obtained by making the particle diameter of particles uniform. Thereby, although a low refractive index layer is a microvoid content porous membrane microscopically, it can be

used as a uniform film optically or macroscopically. As for the microvoid between particles, it is preferred to have closed within a low refractive index layer by particles and polymer. As compared with the opening opened on the low refractive index layer surface, there is also an advantage that there is little dispersion of the light on the surface of a low refractive index layer in a closed opening.

[0032]By forming a microvoid, the macroscopic refractive index of a low refractive index layer becomes a value lower than the sum of the refractive index of the ingredient which constitutes a low refractive index layer. The refractive index of a layer becomes the sum of the refractive index per volume of the component of a layer. The refractive index of air is 1.00 to the refractive index of the constituent of a low refractive index layer like particles or polymer being a bigger value than 1. Therefore, the low refractive index layer whose refractive index is very low can be obtained by forming a microvoid. As for the mean particle diameter of particles, it is preferred that it is 0.5-200 nm, it is more preferred that it is 1-100 nm, it is still more preferred that it is 3-70 nm, and it is most preferred that it is the range of 5-40 nm. As for the particle diameter of particles, it is preferred that it is homogeneity (mono dispersion) if possible.

[0033]As for inorganic particles, it is preferred to consist of metal oxide, nitride, sulfide, or halogenide, it is still more preferred to consist of a metallic oxide or a metal halogenide, and it is most preferred to consist of a metallic oxide or metal fluoride. As a metal atom, Na, K, Mg, Ca, Ba, aluminum, Zn, Fe, Cu, Ti, Sn, In, W, Y, Sb, Mn, Ga, V, Nb, Ta, Ag, Si, B, Bi, Mo, Ce, Cd, Be, Pb, and nickel are preferred, and Mg, Ca, and B and Si are still more preferred. The amorphous thing of inorganic particles is preferred. The inorganic compound containing two kinds of metal may be used. Especially a desirable inorganic compound is a silica dioxide, i.e., silica.

[0034]The microvoid in an inorganic particle can be formed by, for example, making the molecule of the silica which forms particles construct a bridge. If the molecule of silica is made to construct a bridge, volume will contract and particles will become porosity. Direct synthesis of the inorganic particles which have a microvoid (porosity) can be carried out as a dispersed matter by the sol-gel method (each gazette statement of JP,53-112732,A and JP,57-9051,B), or the depositing method (APPLIED OPTICS, 27 or 3356-page (1988) statement). The granular material obtained with desiccation and a precipitation method can be ground mechanically, and a dispersed matter can also be obtained. Commercial porosity inorganic matter particles (for example, silica dioxide sol) may be used. As for the inorganic particles which have a microvoid, it is preferred to use it in the state where it distributed to the suitable medium because of formation of a low refractive index layer. As carrier fluid, water, alcohol (an example, methanol, ethanol, isopropyl alcohol), and ketone (an example, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone) are preferred.

[0035]As for organic particulates, it is preferred that it is a polymer particulate compounded by the polymerization reaction (for example, emulsion polymerization method) of a monomer. It is preferred that these organic particulates are also amorphous. As for polymer

of organic particulates, it is preferred that a fluorine atom is included. As for the rate of the fluorine atom in polymer, it is preferred that it is 35 to 80 % of the weight, and it is still more preferred that it is 45 to 75 % of the weight. It is preferred to also make a microvoid form by making the polymer which forms particles construct a bridge in organic particulates for example, and making volume reduce. In order to make the polymer which forms particles construct a bridge, it is preferred to make more than 20 mol % of the monomer for compounding polymer into polyfunctional monomer. As for the rate of polyfunctional monomer, it is still more preferred that it is [ 30-80 mol ] %, and it is most preferred that it is [ 35-50 mol ] %. As a monomer used for composition of the above-mentioned organic particulates, As an example of the monomer containing the fluorine atom used in order to compound fluorine-containing polymer, fluoroolefins (an example, fluoroethylene, and vinylidene fluoride.) The fluorination alkyl ester and fluorination vinyl ether of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, a perfluoro 2,2-dimethyl- 1,3-JIOKI sole, acrylic acid, or methacrylic acid are contained. The copolymer of the monomer containing a fluorine atom and the monomer which does not contain a fluorine atom may be used. the example of the monomer which does not contain a fluorine atom -- olefins (an example and ethylene.) propylene, isoprene, VCM/PVC, a vinylidene chloride, and acrylic ester (an example.) Methyl acrylate, ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methacrylic acid ester (an example, methyl methacrylate, and ethyl methacrylate.) butyl methacrylate and styrene (an example, styrene, and vinyltoluene.) Alpha-methylstyrene and vinyl ether (an example, the methyl vinyl ether). Vinyl ester (an example, vinyl acetate, vinyl propionate), acrylamide (an example, N-tert-butylacrylamide, N-cyclohexylacrylamide), methacrylamide, and acrylic nitril are contained. For the example of polyfunctional monomer, diene (an example, butadiene, pentadiene). ester (an example and ethylene glycol diacrylate.) of polyhydric alcohol and acrylic acid 1,4-cyclohexane diacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, ester (an example and ethylene glycol dimethacrylate.) of polyhydric alcohol and methacrylic acid 1,2,4-cyclohexane tetra methacrylate, pentaerythritol tetra methacrylate, A divinyl compound (an example, divinylcyclohexane, 1,4-divinylbenzene), a divinylsulfone, screw acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), and screw methacrylamide are contained.

[0036]It is preferred that polymer of 5 to 50% of the weight of quantity is included to the low refractive index layer containing a void. Polymer pastes up particles and has the function to maintain the structure of a low refractive index layer including an opening. The amount of the polymer used is adjusted so that the intensity of a low refractive index layer can be maintained without being filled up with an opening. As for the quantity of polymer, it is more preferred that it is 10 to 30% of the weight of the whole quantity of a low refractive index layer. It is preferred to paste up polymer and \*\*\*\*\* because of intensity grant of a low refractive index layer. As the method, the method of combining polymer with the finishing agent of (1) particles, the method of forming polymer shell in the circumference by using (2) particles as a core, the method of using polymer as a binder between (3) particles, etc. are mentioned preferably. As for the polymer combined with the finishing agent of (1), it is



preferred that they are shell polymer of (2) or binder polymer of (3). As for polymer of (2), it is preferred to form in the circumference of particles by a polymerization reaction before preparation of the coating liquid of a low refractive index layer. As for polymer of (3), it is preferred to add a monomer to the coating liquid of a low refractive index layer, simultaneous with spreading of a low refractive index layer or to form by a polymerization reaction after spreading. (1) It is preferred two kinds or to combine three kinds and to carry out - (3), and especially the thing to carry out in two kinds of combination of (1) and (3) or three kinds of combination of (1) - (3) is preferred. The above-mentioned method is indicated in detail to JP,10-110173,A etc.

[0037]The hydrolysis partial condensate (what is called a sol gel film) of organic metallic compounds, such as an organosilane, is also preferred as a raw material of a low refractive index layer. Among these, it is low, and film strength is also strong, and the hydrolysis partial condensate of ORGANO SHISHIRAN has a preferred refractive index, and is the hydrolysis partial condensate of the organosilane of a photoresist more preferably. As an example of an organosilane, a tetramethoxy silane, a tetraethoxysilane, Tetra isopropoxysilane, tetra-n-butoxysilane, methyl trimethoxysilane, Methyl triethoxysilane, ethyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-trimethoxysilylpropyl isocyanate, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl triethoxysilane, gamma-mercapto propylmethyl dimethoxysilane, Although gamma-methacryloxypropylmethyl dimethoxysilane etc. are mentioned, this invention is not limited to these. It is preferred for mixing and using two or more sorts of different organosilanes to also be performed ordinarily, and to be suitably adjusted for the purpose of regulation of hardness and brittleness \*\* and functional group introduction.

[0038]The hydrolysis condensation reaction of an organosilane can be performed also in a non-solvent or a solvent. As a solvent, an organic solvent's is preferred and Acetone, methyl ethyl ketone, Methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, toluene, xylene, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, etc. can be mentioned. As for a hydrolysis condensation reaction, it is preferred to be carried out under catalyst existence. As a catalyst, inorganic acid, such as chloride, sulfuric acid, and nitric acid, oxalic acid, acetic acid, Organic acid, such as formic acid, methanesulfonic acid, and toluenesulfonic acid, sodium hydroxide, Metal alkoxides, such as organic bases, such as inorganic bases, such as a potassium hydrate and ammonia, triethylamine, and pyridine, triisopropoxy aluminum, and tetra butoxyzirconium, and said metal alkoxides. Metal chelate compound with those, such as ethyl acetoacetate and an acetylacetone, is mentioned. To 1 mol of alkoxy groups, 0.3-2.0 mol, a hydrolysis condensation reaction adds 0.5-1.0 mol of

water, and it is 25-100 \*\* under existence of the above-mentioned solvent and a catalyst, and it is preferably performed by agitating. the addition of a catalyst receives an alkoxy group -- 0.01-10-mol % -- it is 0.1-5-mol % preferably. As for a reaction condition, being suitably adjusted with the reactivity of an organosilane is preferred.

[0039]When making the hydrolyzate of an organosilane and/or its partial condensate, and what is called a sol gel component (it calls in this way henceforth) into a photoresist, In a sol gel component, by light, it is preferred to contain the compound which generates a reaction accelerator, a photo-oxide generating agent or an optical base generator is specifically preferred, and all can promote the condensation reaction of a sol gel component. As a photo-oxide generating agent, specifically Benzoin tosylate, Tri (nitrobenzyl) phosphate, Diaryliodonium salt, a triarylsulfonium salt, etc. are mentioned and a nitrobenzyl cyclohexyl carbamate, JI (methoxybenzyl) hexamethylene dicarbamate, etc. can be mentioned as an optical base generator. Among these, a photo-oxide generating agent is more preferred and triarylsulfonium salt and diaryliodonium salt \*\* is specifically preferred. It can use together with these compounds and sensitizing dye can also be used preferably. As an addition of the compound which generates a reaction accelerator by the light of this invention, 0.1 to 15% is preferred to low refractive index layer coating liquid total solids, and it is 0.5 to 5% more preferably. The above-mentioned fluorine-containing polymer is also preferably used together for the purpose of antifouling property and slide nature grant by the low refractive index layer by the sol gel component of this invention. The polymer produced by polymerizing a fluorine-containing vinyl monomer among fluorine-containing polymer is preferred, and it is preferred in compatibility with a sol gel component, and the viewpoint of film strength to have a functional group in which a sol gel component and a covalent bond are still more possible.

[0040][A high refractive index layer and medium refractive index layer] In this invention, it is also preferred to provide a high refractive index layer between the transparent substrate and low refractive index layer which gave the transparent substrate or the hard court layer for reduction of reflectance. It is more preferred to provide the medium refractive index layer of the middle refractive index of two refractive indices between a transparent substrate and a high refractive index layer because of reduction of reflectance. As for the refractive index of a high refractive index layer, it is preferred that it is higher than a transparent substrate by 0.05 or more. It is preferred that it is specifically 1.55-2.30, and it is still more preferred that it is 1.57-2.20. The refractive index of a medium refractive index layer is adjusted so that it may become a middle value of the refractive index of a transparent substrate, and the refractive index of a high refractive index layer. As for the refractive index of a medium refractive index layer, it is preferred that it is 1.55-1.80. As for the thickness of a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that they are 5 nm - 100 nm, it is still more preferred that they are 10 nm - 10 nm, and it is most preferred that they are 30 nm - 1 nm. As for Hayes of a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that it is 5% or less, it is still more preferred that it is 3%

or less, and it is most preferred that it is 1% or less. As for the intensity of a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that it is more than H in the pencil hardness of 1 kg load, it is still more preferred that it is more than 2H, and it is most preferred that it is more than 3H.

[0041]As for a medium refractive index layer and a high refractive index layer, it is preferred to form using polymer with a comparatively high refractive index. The polyurethane obtained at the reaction of polystyrene, a styrene copolymer, polycarbonate, melamine resin, phenol resin, an epoxy resin and an annular (alicyclic or aromatic series) isocyanate, and polyol is contained in the example of polymer with a high refractive index. The polymer which has other annular (aromatic series, heterocycle, alicyclic) bases, and the polymer which has halogen atoms other than fluoride as substituents also have a high refractive index. Polymer may be formed by the polymerization reaction of the monomer which introduced the double bond and enabled radical hardening.

[0042]From the organic metallic compound which has film formation ability, a high refractive index layer or a medium refractive index layer may be formed. It can distribute to a suitable medium or the liquefied thing of an organic metallic compound is preferred. the example of an organic metallic compound -- metal alcoholate (an example and titaniumtetraethoxide.) Titanium tetra-*i*-propoxide, titanium tetra-*n*-propoxide, Titanium tetra-*n*-butoxide, titanium tetra-*sec*-butoxide, Titanium tetra-*tert*-butoxide, aluminum NIUMUTORI ethoxide, Aluminum tri-*i*-propoxide, aluminum tributoxide, Anti MONTORI ethoxide, antimony tributoxide, zirconiumtetraethoxide, Zirconium tetra-*i*-propoxide, zirconium tetra-*n*-propoxide, Zirconium tetra-*n*-butoxide, zirconium tetra-*sec*-butoxide, zirconium tetra-*tert*-butoxide and chelate compound (an example.) Di-isopropoxy titanium bisacetylacetonate, di-butoxy titanium bisacetylacetonate, Di-ethoxy titanium bisacetylacetonate, a screw acetylacetone zirconium, aluminum acetylacetonate, aluminum di-*n*-btoxidemonoethylacetoacetate, aluminum di-*i*-propoxide mono methyl acetoacetate, The activity inorganic polymer which uses tri-*n*-butoxidezirconium monoethyl acetoacetate, organic acid salt (an example, zirconyl ammonium carbonate), and a zirconium as the main ingredients is contained.

[0043]Inorganic particles with a high refractive index may be distributed in polymer using a monomer, an initiator, an organic metallic compound with film formation ability, or a high refraction monomer. In the method of forming the above high refractive index layer and a medium refractive index layer, especially a thing containing inorganic particles and polymer is preferred.

[0044]As for the inorganic particles used for a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that refractive indicees are 1.80-2.80, and it is still more preferred that it is 1.90-2.80. As for the weight mean diameter of the primary particle of inorganic particles, it is preferred that it is 1-150 nm, it is still more preferred that it is 1-100 nm, and it is most preferred that it is 1-80 nm. The weight mean diameter of the inorganic particles in a coating layer has preferred \*\*\*\*\* which is 1-200 nm, it is more preferred that it is 5-150 nm, it is still more preferred that it is 10-100 nm, and it is most preferred that it is

10-80 nm. The mean particle diameter of inorganic particles can be measured with light scattering measurement or an electron microscope photograph. As for the specific surface area of inorganic particles, it is preferred that it is  $10\text{-}400\text{m}^2/\text{g}$ , it is still more preferred that it is  $20\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$ , and it is most preferred that it is  $30\text{-}150\text{m}^2/\text{g}$ .

[0045]As for inorganic particles, forming from a metaled oxide or sulfide is preferred. A titanium dioxide (the mix crystal of an example, rutile, rutile / anatase, anatase, amorphous structure), tin oxide, indium oxide, a zinc oxide, zirconium oxide, and zinc sulfide are contained in the example of a metaled oxide or a sulfide. Titanium oxide, tin oxide, and especially indium oxide are preferred. Inorganic particles can use the oxide or sulfide of these metal as the main ingredients, and can contain the element of further others. The main ingredients mean an ingredient with most content (% of the weight) in the ingredient which constitutes particles. Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, aluminum, Mg, Si, and P and S are contained in the example of other elements. It is also preferred to consider it as an antistatic layer using conductive particles as inorganic particles of a high refractive index layer. As for conductive inorganic matter particles, forming from a metaled oxide or nitride is preferred.

[0046]Tin oxide, indium oxide, a zinc oxide, and titanium nitride are contained in the example of a metaled oxide or a nitride. Tin oxide and especially indium oxide are preferred. Inorganic particles can use the oxide or nitride of these metal as the main ingredients, and can contain the element of further others. The main ingredients mean an ingredient with most content (% of the weight) in the ingredient which constitutes particles. Ti, Zr, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd, As, Cr, Hg, Zn, aluminum, Mg, Si, P, S, B, Nb, In, V, and a halogen atom are contained in the example of other elements. In order to improve the conductivity of tin oxide and indium oxide, it is preferred to add Sb, P, B, Nb, In, V, and a halogen atom. Especially indium oxide (ITO) containing tin oxide (ATO) containing Sb and Sn is preferred. As for the rate of Sb in ATO, it is preferred that it is 3 to 20 % of the weight. As for the rate of Sn in ITO, it is preferred that it is 5 to 20 % of the weight. The surface treatment of the inorganic particles may be carried out. A surface treatment is carried out using an inorganic compound or an organic compound. Alumina, silica, zirconium oxide, and iron oxide are contained in the example of the inorganic compound used for a surface treatment. Alumina and silica are preferred. Polyol, alkanolamine, stearic acid, a silane coupling agent, and a titanate coupling agent are contained in the example of the organic compound used for a surface treatment. A silane coupling agent is the most preferred. It may carry out combining two or more kinds of surface treatments. You may be processed combining the above. As for the shape of inorganic particles, it is preferred that they are rice grain shape, a spherical shape, the shape of a cube, the shape of a spindle shape, or unfixed shape. Two or more kinds of inorganic particles may be used together within a high refractive index layer and a medium refractive index layer.

[0047]The rate of the inorganic particles in a high refractive index layer and a medium

refractive index layer is five to 65 volume %. As for the rate of inorganic particles, it is preferred that it is ten to 60 volume %, and it is still more preferred that it is 20 to 55 volume %. The above-mentioned inorganic particles are used for formation of a high refractive index layer and a medium refractive index layer in the state of a dispersed matter. As for the carrier fluid object of the inorganic particles of a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is preferred that the boiling point uses the fluid which is 60-170 \*\*. the example of a carrier fluid object -- water and alcohol (an example, methanol, and ethanol.) isopropanol, butanol, benzyl alcohol, and ketone (an example.) Acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, ester (an example, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate.) methyl formate, ethyl formate, propyl formate, butyl formate, and aliphatic hydrocarbon (an example.) hexane, cyclohexane, and halogenated hydrocarbon (an example and methylene chloride.) chloroform, a carbon tetrachloride, and aromatic hydrocarbon (an example, benzene, and toluene.) Xylene, amide (an example, dimethylformamide, dimethylacetamide, n-methyl pyrrolidone), ether (an example, diethylether, dioxane, tetrahydro franc), and ether alcohol (an example, 1-methoxy-2-propanol) are contained. Toluene, xylene, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, and especially butanol are preferred. Inorganic particles can be distributed in a medium using a dispersion machine. A Sand grinder mill (an example, a bead mill with a pin), a high-speed impeller mill, PEBBURUMIRU, a roller mill, attritor, and a colloid mill are contained in the example of a dispersion machine. A Sand grinder mill and especially a high-speed impeller mill are preferred. Reserve distributed processing may be carried out. A ball mill, 3 roll mills, a kneader, and an extruder are contained in the example of the distributed group used for reserve distributed processing.

[0048]As for a high refractive index layer and a medium refractive index layer, it is also preferred to use as a binder the polymer which is constructing the bridge. Polyolefine (saturated hydrocarbon), polyether, poly urea, polyurethane, polyester, polyamine, polyamide, and melamine resin are contained in the example of the main chain of the polymer which is constructing the bridge. A polyolefine main chain, a polyether main chain, and a poly urea main chain are preferred, a polyolefine main chain and a polyether main chain are still more preferred, and a polyolefine main chain is the most preferred. It is still more preferred to have an anionic group in the polymer which is constructing the bridge. It has the structure where the main chain of the polymer which has an anionic group is constructing the bridge. An anionic group has the function to maintain the dispersion state of inorganic particles. The structure of cross linkage has a function which gives film forming ability to polymer and strengthens a coat.

[0049]An anionic group is made to couple directly with the main chain of polymer, or is combined with a main chain via a connecting group. As for an anionic group, it is preferred to make it combine with a main chain as a side chain via a connecting group. A carboxylic acid group (carboxyl), a sulfonic group (sulfo), and a phosphate group (phosphono) are contained in the example of an anionic group. A sulfonic group and a phosphate group are

preferred. An anionic group may be in the state of a salt. As for an anionic group and the cation which forms a salt, it is preferred that it is alkali metal ion. The proton of an anionic group may dissociate. As for the connecting group which combines an anionic group and the main chain of polymer, it is preferred that they are  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-O-}$ , an alkylene group, an allylene group, and a basis of the bivalence chosen from such combination. As for polymer, it is preferred that it is a copolymer which has a repeating unit which has an anionic group, and a repeating unit which has the structure of cross linkage. As for the rate of a repeating unit of having an anionic group in a copolymer, it is preferred that it is 2 to 96 % of the weight, it is still more preferred that it is 4 to 94 % of the weight, and it is most preferred that it is 6 to 92 % of the weight. The repeating unit may have two or more anionic groups.

[0050]Other repeating units (repeating unit also without an anionic group and the structure of cross linkage) may be included in polymer. The repeating unit which has a repeating unit which has an amino group or a quaternary ammonium group, and the benzene ring as other repeating units is preferred. An amino group or a quaternary ammonium group has the function to maintain the dispersion state of inorganic particles, like an anionic group. The benzene ring has a function which makes high the refractive index of a high refractive index layer. The same effect is acquired even if an amino group, a quaternary ammonium group, and the benzene ring are contained in the repeating unit which has the repeating unit or the structure of cross linkage which has an anionic group. In the repeating unit which has an amino group or a quaternary ammonium group, an amino group or a quaternary ammonium group is made to couple directly with the main chain of polymer, or is combined with a main chain via a connecting group. As for an amino group or a quaternary ammonium group, it is preferred to make it combine with a main chain as a side chain via a connecting group. As for an amino group or a quaternary ammonium group, it is preferred that they are the second class amino group, the third class amino group, or a quaternary ammonium group, and it is still more preferred that they are the third class amino group or a quaternary ammonium group. As for the basis combined with the nitrogen atom of the second class amino group, the third class amino group, or a quaternary ammonium group, it is preferred that it is an alkyl group, it is preferred that the number of carbon atoms is an alkyl group of 1-12, and it is still more preferred that the number of carbon atoms is an alkyl group of 1-6. As for the counter ion of a quaternary ammonium group, it is preferred that it is halide ion. As for the connecting group which combines an amino group or a quaternary ammonium group, and the main chain of polymer, it is preferred that they are  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-NH-}$ ,  $\text{-O-}$ , an alkylene group, an allylene group, and a basis of the bivalence chosen from such combination. When polymer includes the repeating unit which has an amino group or a quaternary ammonium group, as for the rate, it is preferred that it is 0.06 to 32 % of the weight, it is still more preferred that it is 0.08 to 30 % of the weight, and it is most preferred that it is 0.1 to 28 % of the weight.

[0051]As for the polymer which is constructing the bridge, it is preferred to add as a monomer to the coating liquid (dispersion liquid of inorganic particles mentioned above) of a

high refractive index layer and a medium refractive index layer, simultaneous with spreading of a layer or to form by a polymerization reaction after spreading. The monomer which has an anionic group functions as a dispersing agent of inorganic particles in coating liquid. As for the amount used to the inorganic particles of the monomer which has an anionic group, it is preferred that it is 1 to 50% of the weight of a range, it is preferred that it is 5 to 40% of the weight of a range, and it is most preferred that it is 10 to 30 % of the weight. The monomer which has an amino group or a quaternary ammonium group functions as a distributed auxiliary agent in coating liquid. As for the amount used to the monomer which has an anionic group of the monomer which has an amino group or a quaternary ammonium group, it is preferred that it is 3 to 33 % of the weight. If simultaneous with spreading of a layer or polymer is formed by a polymerization reaction after spreading, these monomers can be effectively operated before spreading of a layer. For the example of the monomer which has two or more ethylenic unsaturation groups. ester (an example and ethylene glycol di(metha)acrylate.) of polyhydric alcohol and acrylic acid (meta-) 1, 4-JIKURO hexane diacrylate, pentaerythritol tetra (meta) acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Trimethylolethane tri(metha)acrylate, dipentaerythritol tetra (meta) acrylate, Dipentaerythritol penta (meta) acrylate, pentaerythritol hexa (meta) acrylate, 1,2,3-cyclohexane tetra methacrylate, polyurethane polyacrylate, polyester polyacrylate, vinylbenzene, and its derivative (an example.) 1,4-divinylbenzene, 4-vinylbenzoic acid-2-acryloyl ethyl ester, 1,4-divinylcyclohexanone, a vinylsulfone (an example, a divinylsulfone), acrylamide (an example, methylenebis acrylamide), methacrylamide, etc. are raised. The monomer which has a monomer which has an anionic group and an amino group, or a quaternary ammonium group may use a commercial monomer. As a monomer which has a commercial anionic group used preferably, KAYAMARPM-21, PM-2 (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.), Antox MS-60, MS-2N, MS-NH4 (product made from Japanese Emulsifier), ARONIKKUSU M-5000, M-6000, and M-8000 series (made by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), Screw coat #2000 series (made by OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD.), new frontier GX-8289 (made by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), NK ester CB-1, A-SA (made by Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), AR-100, MR-100, MR-200 (product made from the eighth Chemical industry), etc. are raised. As a monomer which has the commercial amino group or quaternary ammonium group used preferably, DMAA (made by OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD.), DMAEA, DMAPAA (made by Kohjin Co., Ltd.), Blemmer QA (made by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.), the new frontier C-1615 (made by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), etc. are raised. [0052]A photopolymerization reaction or a thermal polymerization reaction can be used for the polymerization reaction of polymer. Especially a photopolymerization reaction is preferred. It is preferred to use a polymerization initiator because of a polymerization reaction. For example, the thermal polymerization initiator mentioned above and a photopolymerization initiator are mentioned.

[0053]A commercial polymerization initiator may be used. In addition to a polymerization initiator, a polymerization accelerator may be used. As for the addition of a polymerization initiator and a polymerization accelerator, it is preferred that it is 0.2 to 10% of the weight of the range of the whole quantity of a monomer. Coating liquid (dispersion liquid of the inorganic particles containing a monomer) may be heated, and the polymerization of a monomer (or oligomer) may be promoted. It may heat after the photopolymerization reaction after spreading, and adding processing of the heat-curing reaction of the formed polymer may be carried out.

[0054][Antireflection film] to each class of an antireflection film, or its coating liquid. In addition to the ingredient (inorganic particles, polymer, a carrier fluid object, a polymerization initiator, a polymerization accelerator) mentioned above, polymerization inhibitor, a leveling agent, a thickener, coloration inhibitor, an ultraviolet ray absorbent, a silane coupling agent, a spray for preventing static electricity, and an adhesion grant agent may be added. Each class of an antireflection film can be formed by spreading with a dip coating method, the air knife coat method, the curtain coat method, the roller coat method, the wire bar coat method, the gravure coating method, or an extrusion die coating method (U.S. Pat. No. 2681294 item specification). Two or more layers may be applied simultaneously. About the method of simultaneous spreading, each specification (a U.S. Pat. No. 2761791 item, said 2941898 No., said 3508947 No., and the 3526528 No.) and Yuji Harasaki work, coating engineering, 253 pages, and Asakura Publishing (1973) have a statement.

[0055]As for the reflectance of the acid-resisting film in this invention, it is preferred that it is 2.5% or less. Here, as reflectance, it defines by average reflectance in the mirror plane at 650 nm from the wavelength of 450 nm. As reflectance, 1.8% or less is more preferred at average reflectance, 1.5% or less is still more preferred, especially 1.0% or less is preferred, and the film called the areflexia (AR) of 0.8% or less of average reflectance is the most preferred. In this invention, having anti-dazzle property also has a preferred antireflection film. It is preferred to make it not worsen the clear nature of the picture which keeps a haze value comparatively low and penetrates a film by grant of a low refractive index layer like this invention in giving acid resistibility. As a haze value, 5.0 to 20.0% is preferred and is 5.0 to 15.0% more preferably. A surface treatment can also be carried out to the acid-resisting film of this invention. As such a surface treatment, a chemical treatment, a mechanical process, corona discharge treatment, flame treatment, ultraviolet treatment, high frequency processing, glow discharge processing, activity plasma treatment, lasing, mixed acid processing, ozone oxidation treatment, etc. are used. A surface treatment may be carried out at the time only of a base material, and may be carried out after the coating of each class of an antireflection layer. In order to stick the acid-resisting film of this invention on a polarizing plate especially, it is preferred to carry out hydrophilization treatment of the acid-resisting film. Therefore, especially a desirable thing is alkali treatment. When the anti-dazzle property acid-resisting film of this invention is used



for a LCD use, using triacetyl cellulose (TAC) as a base material, the "alkali treatment" performed here is usually known as "saponification processing", and can give the adhesive property of TAC and a polarization base.

[0056]It will not be limited especially if it is the method of dipping in an alkaline aqueous solution as the method of alkali treatment. Alkali treatment conditions are suitably adjusted in the range from which the shape of surface type of an antireflection layer does not change a lot. As an alkaline aqueous solution, it is usable in sodium hydroxide solution, a potassium hydroxide solution, an aqueous ammonia solution, etc., and sodium hydroxide solution is preferred. 0.1 to 25% of the concentration of an alkaline aqueous solution is desirable, and is more desirable. [ 0.5 to 15% of ] 10-80 \*\* of alkali treatment temperature is 20-60 \*\* preferably. Alkali treatment time is 30 seconds - 3 minutes preferably for 5 seconds - 5 minutes. As for the film after alkali treatment, fully washing in cold water is preferred after acid water neutralizes. The film after rinsing treatment is used for the following process after fully drying.

[0057]An acid-resisting film is applied to an image display device like a liquid crystal display (LCD), a plasma display panel (PDP), an electroluminescence display (ELD), or a cathode-ray tube display (CRT). As for the acid-resisting film which has a transparent substrate, in CRT, PDP, and ELD, it is preferred to paste up the transparent substrate side on the picture display surface of an image display device via direct or other functional films via a binder. In the case of LCD, it is preferred to arrange so that the transparent substrate side of an acid-resisting film may be directly pasted up on the protective film of a polarizing plate or a polarizing plate via an adhesive layer, or the transparent substrate side of an antireflection film may be directly pasted up on a polarizing plate and an acid-resisting side may be established in the outermost layer of a picture display surface. It is [ among these ] most preferred to use the acid-resisting film of this invention for at least one in the protective film of two sheets of a polarizing layer. By using the acid-resisting film of this invention for the outermost layer, reflected [ outdoor daylight ] etc. is prevented and it can be considered as the polarizing plate which was excellent in damage resistance, antifouling property, etc. A manufacturing cost can be reduced because an acid-resisting film serves as a protective film in the polarizing plate of this invention.

[0058]

[Example]In order to explain this invention in detail, an example is given and described below, but this invention is not limited to these. [0059]The MEK solution of hard court raw material DESORAITO Z7503 by the acid-resisting film sample 1 - <4-C> (preparation of coating liquid A for hard court layers) JSR (72% of solids concentration) The silica 38% content of 625 g was dissolved in methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone =50 / 50% of the weight of mixed solvent 375-g. After agitating a mixture, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 0.4 micrometer, and the coating liquid of the hard court layer was prepared.

[0060](Preparation of the coating liquid A for low refractive index layers) Heat cross-linking

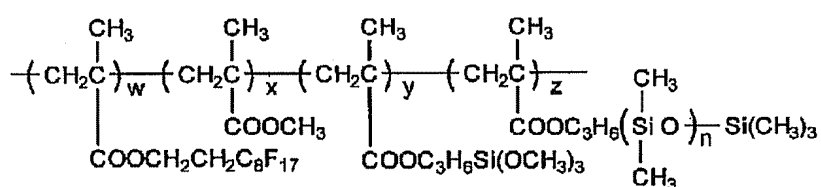
fluorine-containing polymer which contains a poly dimethylsiloxane ingredient as a copolymer component with the refractive index 1.42 (OPUSUTA JN-7228 and 6 % of the weight of solids concentration) the product 210g made from JSR -- silica -- sol (MEK-ST and the mean particle diameter of 10-20 nm) 30 % of the weight of solids concentration, the product 15.2g made from the Nissan chemicals, and 174 g of methyl ethyl ketone were filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer after addition and stirring, and the coating liquid for low refractive index layers was prepared.

[0061](Preparation of the coating liquid B for low refractive index layers) Fluoride content polymer with the structure shown below (from \*\* 1-A to 1-E) was compounded.

[0062]

[Formula 1]

一般式 (I)



(1-A)  $w:x:y:z \approx 50:30:20:0$  (モル比)

(1-B)  $w:x:y:z \approx 50:25:20:5$  (モル比)

$n \approx 4$  (分子量約30)

(1-C)  $w:x:y:z \approx 50:25:20:5$  (モル比)

$n \approx 14$  (分子量約1000)

(1-D)  $w:x:y:z \approx 50:28:20:2$  (モル比)

$n \approx 135$  (分子量約10000)

(1-E)  $w:x:y:z \approx 50:28:20:2$  (モル比)

$n \approx 676$  (分子量約50000)

[0063]The molecular weight of this fluorine polymer was 40,000 in 25,000 and weight average molecular weight at the number average molecular weight. This polymer was dissolved in methyl isobutyl ketone, the solution was adjusted 4.0% of the weight, and the coating liquid B-1 to B-5 for low refractive index layers was prepared. The coating liquid B-6 to B-10 which changed the molecular weight of poly dimethylsiloxane KF-96 (made by the Shin-etsu Chemicals company) from which a molecular weight differs, and the addition, and was added was prepared to the solution of \*\* 1-A. The addition of KF-96 was adjusted so that it might become the surface physical property shown in Table 2.

[0064](Preparation of the coating liquid C for low refractive index layers) fluorine-containing silica -- sol (LR201 by Nissan Chemical Industries, Ltd., Ltd. (total-solids concentration; 4%, and solvent; ethanol / butyl-cellosolve =50/50, Nissan Chemical Industries [ , Ltd. ], Ltd. make)) was adjusted as the coating liquid C-1 for low refractive index layers. The Nippon Unicar both-ends silanol modified silicone oil L-9000 (100) (molecular weight 2500) or the coating liquid C-2 which added poly dimethylsiloxane KF-96, and C-3 were produced in the

C-1 above-mentioned liquid.

[0065](Preparation of the coating liquid D for low refractive index layers) Dissolve in bar TORERU XF (made by E. I. du Pont de Nemours & Co.), and commercial fluoride poly MASAI top CTX-809A (the Asahi Glass Co., Ltd. make, weight average molecular weight 200,000 [ about ]) with #3 wire bar. It diluted so that it might be set to about 100 nm, and the coating liquid D-1 for low refractive index layers was created. The liquid D-2 which changed quantity into the obtained solution and added poly dimethylsiloxane KF-96 (Shinetsu Chemicals, 10cp) in it, and D-3 were prepared.

[0066](Creation of an antireflection film) an 80-micrometer-thick triacetyl cellulose film (TAC-TD 80U.) The above-mentioned coating liquid A for hard court layers was used and applied to the Fuji Photo Film Co., Ltd. make and  $n = 1.49$  for the bar coating machine, it irradiated with ultraviolet rays after desiccation at 90 \*\*, the coating layer was stiffened, and the 4-micrometer-thick hard court layer ( $n = 1.50$ ) was formed. moreover the above-mentioned coating liquid A for low refractive index layers, B-1-10, C-1-3, and D-1-3 are used, and a bar coating machine is applied -- about A, B-1-10, and D-1-3, the low refractive index layer shown in Table 2 desiccation and by making it harden at 120 \*\* for 10 minutes was formed. About C-1-3, the heat cure was carried out at 120 \*\* after the feeling desiccation of 1 minute at 100 \*\* for 6 hours, and the surface layer of 0.1 micrometer in thickness and the refractive index 1.38 was formed. The contents of a sample of this invention are shown in Table 1.

[0067]

[Table 1]

サンプル	H C 塗布液	低屈折率 層塗布液	フッ素ボ リマー	シリコーン	
				種類	分子量
1(本発明)	A	A	JN7228	—	—
2-A(比較例)	A	B-1	1-A	—	—
2-B(本発明)	A	B-2	1-B	—	—
2-C(本発明)	A	B-3	1-C	—	—
2-D(本発明)	A	B-4	1-D	—	—
2-E(本発明)	A	B-5	1-E	—	—
2-F(本発明)	A	B-6	1-A	KF-96	300
2-G(本発明)	A	B-7	1-A	KF-96	1000
2-H(本発明)	A	B-8	1-A	KF-96	5000
2-I(本発明)	A	B-9	1-A	KF-96	50000
2-J(本発明)	A	B-10	1-A	KF-96	50000
3-A(比較例)	A	C-1	LR201	—	—
3-B(本発明)	A	C-2	LR201	L-9000(100)	2500
3-C(本発明)	A	C-3	LR201	KF-96	5000
4-A(比較例)	A	D-1	サイトップ <sup>®</sup>	—	—
4-B(本発明)	A	D-2	サイトップ <sup>®</sup>	KF-96	5000
4-C(本発明)	A	D-3	サイトップ <sup>®</sup>	KF-96	5000

[0068](Evaluation of an acid-resisting film) The following items were evaluated about the obtained film.

- (1) In a 380-780-nm wavelength area, the spectral reflectance in 5 degrees of incidence angles was measured using the average reflectance spectrophotometer (made by Jasco Corp.). The average reflectance of 450-650 nm was used for the result.
- (2) From the measurement result of reflectance, the refractive index of refractive-index each class of each class calculated the refractive index by fitting, and asked for it.
- (3) By Shimadzu make and ESCA-750 (analysis soft ESPAC100S), the value (Si2p / XPS measurement F1second/C 1s and F1s (in front, it abbreviates to F/C and Si/F)) performed measurement of the fluorine atom, the carbon atom, and the silicon atom, and the value of the surface ratio of the peak of each element was used for it.
- (4) The dynamic friction coefficient was evaluated as an index of dynamic friction coefficient measurement surface slide nature. After the dynamic friction coefficient controlled the humidity of a sample with 25 \*\* and 60% of relative humidity for 2 hours, the value measured with HEIDON-14 dynamical-friction measuring apparatus in a 5 mmphi stainless steel ball, 100 g of load, and speed 60 cm/min was used for it.
- (5) The amount measurement of vertical peel charge vertical peel charge examination was carried out by the method of the statement in the text. It measured on condition of 25 \*\*55% RH, using polyethylene terephthalate as a partner film. Measured value read the value of electrification at the time of the 5th exfoliation.

(6) After sticking a garbage adhesion measurement film on a glass plate and discharging it, ten round trips grind using TORESHI of Toray Industries. Powder of styrene foam detailed here was used as false garbage, after applying to the whole film, the film was stood, and it evaluated as follows.

O x in which the \*\*:false garbage in which the O:false garbage in which :false garbage almost falls altogether falls not less than 80% falls not less than 50% : false garbage remains in a film surface not less than 50%.

The examination of this garbage adhesion was carried out with the sample which is a roll, and carried out temporality for two weeks immediately after sample preparation and after sample spreading after an antireflection layer spreading side and its opposite field had contacted.

(7) After making the fingerprint adhere to the fingerprint adhesion evaluation sample surface, the state when it was wiped off by BENKOTTON (made by Asahi Chemical Co., Ltd.) was observed, and fingerprint adhesion was evaluated as follows.

O : -- O: which can wipe off a fingerprint easily -- \*\*: which wipes ordinarily and can wipe off a fingerprint -- if it grinds firmly, it will remain, without the ability to wipe off x:fingerprint which can wipe off a fingerprint [0069](8) Hayes of the Hayes profitable \*\*\*\* film was measured using hazemeter MODEL 1001DP (made by Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

(9) The unreserved fluorescent lamp (8000cd/m<sup>2</sup>) without a louver was projected on the anti-dazzle property film which carried out anti-dazzle property evaluation creation, and the following standards estimated the grade of the Japanese quince of the reflected figure.

O : -- the outline of a fluorescent lamp is not known at all, although \*\*:fluorescent lamp which the outline of O:fluorescent lamp understands slightly is fading, The outline projected the fluorescent lamp diffused light with a louver on the discriminable anti-dazzle property film which carried out x:(10) flash evaluation creation in which a fluorescent lamp hardly fades, and evaluated the surface flash by the following standards.

O: \*\*: as which a flash is hardly regarded -- the evaluation result of an acid-resisting film sample is shown in Table 2 and Table 3 with the flash of size discriminable by x:eye which has a flash slightly.

[0070]

[Table 2]

サンプル	低屈折率層 (屈折率)	反射率 (%)	F/C	Si/F	動摩擦係数
1(本発明)	1.42	2.2	0.40	0.90	0.10
2-A(比較例)	1.42	2.2	3.0	0.03	0.40
2-B(本発明)	1.42	2.2	2.5	0.07	0.20
2-C(本発明)	1.42	2.2	2.0	0.12	0.18
2-D(本発明)	1.43	2.4	1.2	1.0	0.12
2-E(本発明)	1.43	2.4	0.5	1.8	0.10
2-F(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.20	0.18
2-G(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.10	0.18
2-H(本発明)	1.43	2.4	1.8	0.40	0.15
2-I(本発明)	1.43	2.4	2.0	0.30	0.15
2-J(比較例)	1.43	2.4	0.1	2.5	0.08
3-A(比較例)	1.38	1.5	4.5	0.20	0.30
3-B(本発明)	1.40	1.9	2.8	0.45	0.18
3-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.40	0.20
4-A(比較例)	1.38	1.5	6.0	0.0	0.35
4-B(本発明)	1.39	1.7	4.0	0.10	0.20
4-C(本発明)	1.40	1.9	3.0	0.20	0.15

[0071]

[Table 3]

サンプル	剥離帯電 (pQ/cm <sup>2</sup> )	ゴミ付着 (塗布直後)	ゴミ付着 (2week後)	指紋拭取性
1(本発明)	+80	○	○	◎
2-A(比較例)	-400	×	×	△
2-B(本発明)	-180	△	△	△
2-C(本発明)	-100	○	○	○
2-D(本発明)	+50	○	○	◎
2-E(本発明)	+180	△	△	○
2-F(本発明)	-80	○	×	△
2-G(本発明)	-100	○	△	○
2-H(本発明)	-50	○	△	○
2-I(本発明)	-50	○	△	○
2-J(比較例)	+300	×	×	△
3-A(比較例)	-800	×	×	△
3-B(本発明)	-100	△	△	○
3-C(本発明)	-130	△	×	○
4-A(比較例)	-500	×	×	○
4-B(本発明)	-120	△	×	○
4-C(本発明)	-50	○	△	◎

[0072]The following things are clear from the result shown in Table 2 and Table 3. With 0.05-2.0, and a with a dynamic friction coefficient of 0.25 or less sample, the garbage adhesion immediately after sample preparation has little 0.2-5.0, and Si2p/F1s, and F1second/C 1s of antifouling property of this invention is good, and shows good performance. Both immediately after sample preparation and after two-week progress have [ sample 2-A from which the above-mentioned value separates from the range of this invention to it, 2-J, 3-A, and 4-A ] bad garbage adhesion. 1, 2-B-E, and 3-B with which 500 or more samples (2-G, H, I, etc.) have little garbage adhesion aggravation by temporality, and the molecular weight of polyorganosiloxane has combined them further as chemically [ polyorganosiloxane ] as fluorine polymer do not almost have aggravation with the garbage in temporality.

[0073]<Acid-resisting film sample 5-A - 6-D> (preparation of titanium dioxide dispersed matter) titanium dioxide (primary-particle weight average particle size: 50 nm) Refractive index : 2.70 30 weight section, anionic diacrylate monomer (PM21, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 4.5 weight section, The Sand grinder distributed cationic methacrylate monomer (DMAEA, Kohjin Co., Ltd. make) 0.3 weight section and methyl-ethyl-ketone 65.2 weight section, and the titanium dioxide dispersed matter was prepared.

[0074](Preparation of an ATO dispersed matter) ATO (antimony content tin oxide and specific surface area:95m<sup>2</sup>/g.) Granular-material specific resistance: The Sand grinder mill

distributed 20hm and cm30 weight section, the anionic diacrylate monomer (PM21, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) 4.5 following weight section, and cyclohexanone 65.5 weight section, and the ATO dispersed matter was prepared.

(Preparation of the coating liquid A for high refractive index layers) 0.14g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 0.04 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 151.9g of cyclohexanone, and 37.0 g of methyl ethyl ketone. 6.1g of the above-mentioned titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate () [ DPHA and ] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 2.4g and stirring for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 0.4 micrometer, and the coating liquid A for high refractive index layers was prepared. The refractive index was 1.70, when this coating liquid was applied, it dried and the refractive index after ultraviolet curing was measured.

[0075](Preparation of the coating liquid B for high refractive index layers) 0.06g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 0.02 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 1152.8 g cyclohexanone and 37.2 g methyl ethyl ketone. 13.13 g of the above-mentioned titanium dioxide dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol hexaacrylate () [ DPHA and ] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 0.76g and stirring for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 0.4 micrometer, and the coating liquid B for high refractive index layers was prepared. The refractive index was 1.95, when this coating liquid was applied, it dried and the refractive index after ultraviolet curing was measured.

[0076](Preparation of the coating liquid C for high refractive index layers) 0.07g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 0.02 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) were dissolved in 151.9g of cyclohexanone, and 37.0 g of methyl ethyl ketone. 12.5 g of the above-mentioned ATO dispersed matters and the mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate () [ DPHA and ] After adding the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 1.2g and stirring for 30 minutes at a room temperature, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 0.4 micrometer, and the coating liquid C for high refractive index layers was prepared. The refractive index was 1.70, when this coating liquid was applied, it dried and the refractive index after ultraviolet curing was measured.

[0077](Preparation of the coating liquid A for anti-dazzle property hard court layers) The mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate () [ DPHA and ] The Nippon Kayaku Co., Ltd. make 125g and 125 g of bis(4-methacryloyl thiophenyl) sulfides (MPSMA, Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. make) were dissolved in methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone =50 / 50% of the weight of mixed solvent 439-g. The solution which dissolved 5.0g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make)



and 3.0 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) in 49 g of methyl ethyl ketone was added to the obtained solution. The refractive index of spreading and the coat produced by carrying out ultraviolet curing was 1.60 about this solution. Furthermore, 10 g of infinite form silica particles (trade name: Ms. KASHIRU P-526, Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd. make) with a mean particle diameter of 3 micrometers are added in this solution, After stirring and distributing at 5000 rpm in high-speed DISUPA for 1 hour, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 10 micrometers, and the coating liquid of the hard court layer was prepared.

[0078](Preparation of the coating liquid B for anti-dazzle property hard court layers) 104.1 g of cyclohexanone, 217.0 g of zirconium dioxide particle dispersed matter content hard court coating liquid (KZ-7991, product made from JSR) with a mean particle diameter of 20 nm was added stirring by exhaust air DISUPA to the mixed solvent of 61.3 g of methyl ethyl ketone. The mixture (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate was added in this solution, and it adjusted to the refractive index 1.65. Furthermore, 5 g of bridge construction polystyrene particles (trade name: SX-200H, Soken Chemical & Engineering make) with a mean particle diameter [ except a not less than 5-micrometer coarse particle ] of 2 micrometers are added by pneumatic elutriation in this solution, After stirring and distributing at 5000 rpm in high-speed DISUPA for 1 hour, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 3 micrometers, and the coating liquid of the hard court layer was prepared.

[0079](Preparation of the coating liquid C for anti-dazzle property hard court layers) The mixture of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate ( ) [ DPHA and ] The Nippon Kayaku Co., Ltd. make 250g was dissolved in methyl-ethyl-ketone/cyclohexanone =50 / 50% of the weight of mixed solvent 439g. The solution which dissolved 7.5g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and 5.0 g of photosensitizers (the kaya cure DETX, the Nippon Kayaku Co., Ltd. make) in 49 g of methyl ethyl ketone was added to the obtained solution. The refractive index of spreading and the coat produced by carrying out ultraviolet curing was 1.53 about this solution. Furthermore, 10 g of bridge construction polystyrene particles (trade name: SX-200H, Soken Chemical & Engineering make) with a mean particle diameter [ except a not less than 5-micrometer coarse particle ] of 2.0 micrometers are added by pneumatic elutriation in this solution, After stirring and distributing at 5000 rpm in high-speed DISUPA for 1 hour, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 3 micrometers, and the coating liquid of the hard court layer was prepared.

[0080](Preparation of the coating liquid E for low refractive index layers) the methanol dispersion liquid (methanol silica -- sol.) of a silica particle with a mean particle diameter of 15 nm After adding 3g of silane coupling agents (KBM-503, product made from Shin-etsu Silicone), and the 0.1N chloride 2g to the product 200g made from Nissan Chemicals and agitating at a room temperature for 5 hours, it allowed to stand at the room temperature for three days, and the dispersed matter of the silica particle which carried out silane coupling

processing was prepared. The isopropyl alcohol 58.35g and the diacetone alcohol 39.34g were added to 35.04 g of dispersed matters. 1.02g of photopolymerization initiators (IRGACURE 907, Ciba-Geigy make) and a photosensitizer (it kaya-cure-DETX(s) and) The solution which dissolved the Nippon Kayaku Co., Ltd. make 0.51g in 772.85 g of isopropyl alcohol was added, 25.6 g of mixtures (DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of dipentaerythritol pentaacrylate and dipentaerythritol hexaacrylate were added further, and it dissolved. The obtained solution 67.23g was added into the mixed liquor of the above-mentioned dispersion liquid, isopropyl alcohol, and diacetone alcohol. The mixture was agitated at the room temperature for 20 minutes, it filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 0.4 micrometer, and the coating liquid E for low refractive index layers was prepared. The refractive index was 1.40, when this coating liquid was applied, it dried and the refractive index after ultraviolet curing was measured.

[0081](Preparation of the coating liquid A for overcoat layers) The sample which decreased the quantity of the low molecular weight constituent of the heat cross-linking fluorine-containing polymer (OPUSUTA JN-7228, 6 % of the weight of solids concentration, product made from JSR) which contains a poly dimethylsiloxane ingredient as a copolymer component was produced. The molecular weight of this fluorine polymer was 70,000 in 50,000 and weight average molecular weight at the number average molecular weight. This polymer was filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer after addition and stirring to methyl isobutyl ketone, and 1.0% of the weight of the coating liquid A for overcoat layers was prepared.

[0082](Preparation of the coating liquid B for overcoat layers) KP-801M(product made from Shin-etsu Chemicals)30g was filtered with the filter made from polypropylene with the aperture of 1 micrometer after addition and stirring to 570-g FURORINATO FC-77 (product made from 3M), and the coating liquid B for overcoat layers was prepared.

[0083](Creation of an antireflection film)

(Preparation of sample 5-A-E) an 80-micrometer-thick triacetyl cellulose film (TAC-TD 80U.) The coating liquid A for hard court layers was applied [ about 1.49 ] using the bar coating machine like the Fuji Photo Film Co., Ltd. make and refractive-index example 1, it irradiated with ultraviolet rays after desiccation at 90 \*\*, the coating layer was stiffened, and the 4-micrometer-thick hard court layer ( $n = 1.50$ ) was formed. As a high refractive index layer of the 1st layer, moreover the above-mentioned coating liquid A and C for high refractive index layers was used, the bar coating machine was applied, after drying [ 60 \*\* ], it irradiated with ultraviolet rays and the coating layer was stiffened, and the medium refractive index layer (refractive index 1.70) was formed. The surface resistance of the coat after spreading and hardening was  $5 \times 10^{10}$  ohm/sq about the coating liquid C for high refractive index layers. As shown in the following table 4, the above-mentioned coating liquid B for high refractive index layers was applied using a bar coating machine as a high refractive index layer of a two-layer eye, it irradiated after desiccation and with ultraviolet rays at 60 \*\*, the coating layer was stiffened, and the high refractive index layer (refractive index 1.95) was

formed. As moreover shown in the following table 4, about sample 5-A - 5-C, the above-mentioned coating liquid A for low refractive index layers was applied using the bar coating machine, heat bridge construction was carried out for 10 minutes at 120 more \*\* after desiccation at 80 \*\*, and the 0.096-micrometer-thick low refractive index layer was formed. about 5-E and 5-F, as shown in Table 4, the coating liquid E for low refractive index layers is applied using a bar coating machine -- it irradiated after desiccation and with ultraviolet rays at 60 \*\*, the coating layer was hardened, and about 85-nm low refractive index layer was formed. The above-mentioned coating liquid A and B for overcoat was applied using the bar coating machine after that, and about 15-nm overcoat layer was formed desiccation and by making it harden at 120 \*\* after desiccation at 80 \*\* for 10 minutes.

[0084](Preparation of sample 6-A-F) an 80-micrometer-thick triacetyl cellulose film (TAC-TD 80U.) The coating liquid A for hard court layers was applied [ about 1.49 ] using the bar coating machine like the Fuji Photo Film Co., Ltd. make and refractive-index example 1, it irradiated with ultraviolet rays after desiccation at 90 \*\*, the coating layer was stiffened, and the 4-micrometer-thick hard court layer ( $n=1.50$ ) was formed. On this hard court layer, as shown in Table 4, the following coating liquid for anti-dazzle property hard courts was applied. About the coating liquid A for anti-dazzle property hard court layers. Apply using a bar coating machine and the air-cooling metal halide lamp (product made from Eye Graphics) of 160 W/cm is used after desiccation at 120 \*\*, It irradiated with the ultraviolet rays of illumination/cm[ of 400 mW ] <sup>2</sup>, and dose 300 mJ/cm<sup>2</sup>, the coating layer was stiffened, and the 2.5-micrometer-thick anti-dazzle property hard court layer was formed. The coating liquid B for anti-dazzle property hard court layers was applied using the bar coating machine, and ultraviolet curing was dried and carried out to the above-mentioned hard court layer on the conditions, and it formed the hard court layer about 1.5 micrometers thick. The coating liquid C for anti-dazzle property hard court layers was applied using the bar coating machine, and ultraviolet curing was dried and carried out to the above-mentioned hard court layer on the conditions, and it formed the hard court layer about 1.5 micrometers thick. As moreover shown in Table 4, the coating liquid for low refractive index layers was applied using the bar coating machine, heat bridge construction was carried out for 10 minutes at 120 more \*\* after desiccation at 80 \*\*, and the 0.096-micrometer-thick low refractive index layer was formed. The evaluation result of an acid-resisting film sample is shown in Table 5 and Table 6.

[0085]

[Table 4]

サンプル	H C層	高屈折率層(1)	高屈折率層(2)	防眩層	低屈折率層塗布液	防汚層
5-A(本発明)	A	A(n=1.70)	—	—	A(n=1.42)	—
5-B(本発明)	A	C(n=1.70)	—	—	A(n=1.42)	—
5-C(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	A(n=1.42)	—
5-D(本発明)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	E(n=1.40)	A
5-E(比較例)	A	A(n=1.70)	B(n=1.95)	—	E(n=1.40)	B
6-A(本発明)	A	—	—	B	A(n=1.42)	—
6-B(本発明)	A	—	—	B	B-8(n=1.43)	—
6-C(本発明)	A	—	—	C	A(n=1.42)	—
6-D(本発明)	A	—	—	D	A(n=1.42)	—

[0086]

[Table 5]

サンプル	反射率(%)	ヘイズ	AG性	ギラツキ	F/C	Si/F	動摩擦係数
5-A(本発明)	0.8	—	—	—	0.60	0.50	0.10
5-B(本発明)	0.8	—	—	—	0.40	0.90	0.12
5-C(本発明)	0.4	—	—	—	0.30	0.80	0.11
5-D(本発明)	0.5	—	—	—	1.0	0.20	0.12
5-E(比較例)	0.5	—	—	—	6.0	0.05	0.35
6-A(本発明)	1.2	13.0	○	○	0.4	0.7	0.12
6-B(本発明)	1.4	14.0	○	○	1.7	0.4	0.14
6-C(本発明)	1.1	9.0	○	○	0.7	0.3	0.11
6-D(本発明)	1.3	18.0	○	△	0.6	0.5	0.11

[0087]

[Table 6]

サンプル	剥離帯電	ゴミ付着(塗布直後)	ゴミ付着(2week後)	指紋拭取性
5-A(本発明)	+50	○	○	◎
5-B(本発明)	+70	○	○	◎
5-C(本発明)	+80	◎	◎	◎
5-D(本発明)	+20	○	○	◎
5-E(比較例)	-700	×	×	○
6-A(本発明)	+80	○	○	◎
6-B(本発明)	-50	○	○～△	○
6-C(本発明)	+60	○	○	◎
6-D(本発明)	+90	○	○	◎

[0088]The following things are clear from the result of Table 5 and Table 6. With 0.05-2.0, and a with a dynamic friction coefficient of 0.25 or less sample, the garbage adhesion immediately after sample preparation has little 0.2-5.0, and Si2p/F1s, and F1second/C 1s of antifouling property of this invention is good, and shows good performance. 5-E from which the above-mentioned value separates from the range of this invention to it has the bad garbage adhesion immediately after sample preparation. Especially sample 5-C that provided the antistatic layer shows the outstanding garbage adhesion. By having provided the high refractive index layer and the anti-glare layer, compared with the above-mentioned sample 1, reflectance fell, and the sample of 5-A-D which provided the high refractive index layer, and 6-A-D \*\* which provided the anti-glare layer had reflected [ little / outdoor daylight ], and showed the good performance in Table 4.

[0089]Next, saponification processing of the film of example 5-B, C, and 6-C was carried out, it used as a protective film of one side of a polarizing plate, and the acid-resisting polarizing plate was created. 0.25 and a dynamic friction coefficient are 0.11, 0.60, and Si2p/F1s have little garbage adhesion, and F1second/C 1s of antifouling property of this acid-resisting polarizing plate surface is good, and shows good performance. When the liquid crystal display which has arranged the antireflection layer to the outermost layer using this polarizing plate was created, there was little garbage adhesion, antifouling property was good, the contrast which was excellent since there was reflected [ no / outdoor daylight ] was acquired, and it had the visibility which was not conspicuous and was excellent. [ of a reflected figure ]

[0090]

[Effect of the Invention]Reflectance is low, there is little garbage adhesion, as mentioned above, the acid-resisting film of this invention has good antifouling property, and it is excellent in antistatic property. The image display device using the acid-resisting film of this invention has little garbage adhesion, and its antifouling property is good, and since there is reflected [ no / outdoor daylight ], the outstanding contrast is acquired and it has the visibility which was not conspicuous and was excellent. [ of a reflected figure ]

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

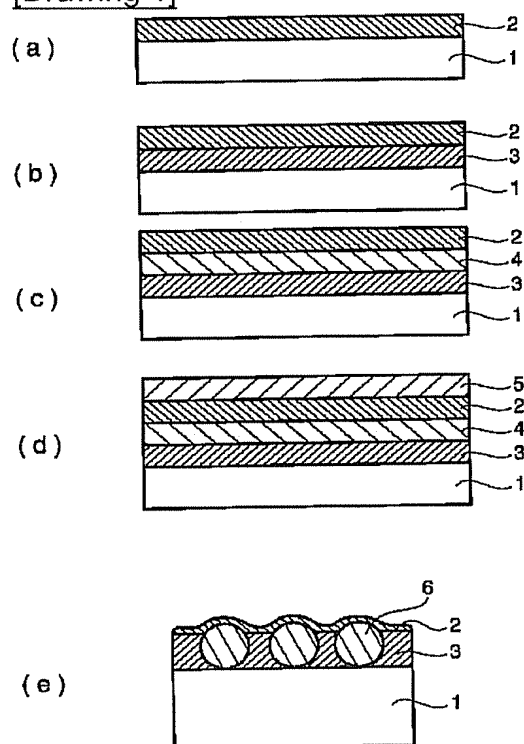
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]